servindo eficientemente o país, também o servimos a si...

Sepsa

SOCIEDADE DE CONSTRUÇÕES ELECTROMECÂNICAS, S.A.R.L.

TELEFS. 951616 (10 LINHAS)

APARTADO, 8 - LEÇA DO BAILIO - TELEX: SEPSA P 2616

C. D. U. 621.3.011.1

ALGORITMO PARA A ANÁLISE TOPOLÓGICA DE REDES (*)

J. F. BORGES DA SILVA
Eng.º Electrotécnico Diplomado I.S.T.
Doutor Eng. I. S. T./U. T.L.
Prof. Aux. I. S. T./U. T.L.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO LISBOA

RESUMO

São expostos os fundamentos teóricos e a organização lógica dum algoritmo destinado à análise automática de redes pelo método topológico, usando um computador digital. O algoritmo pode ser usado indiferentemente com informação de incidência relativa a circuitos ou a cortes, sendo possível a análise de redes com ligação magnética e incluindo elementos não recíprocos activos ou passivos.

SYNOPSIS

The theory and logical structure of an algorithm for automatic network analysis by digital computer using topological methods are described. The algorithm may be used indifferently with incidence data given for circuits or cut-sets. The analysis of networks exhibiting magnetic coupling and including active or passive non-reciprocal elements is possible.

1 — INTRODUÇÃO

A análise de redes lineares, invariantes, de parâmetros concentrados conduz ao estabelecimento de sistemas de equações lienares simultâneas, cuja matriz A dos coeficientes é da forma,

$$A = S\ P\ D' \ (^{**}) \qquad (1)$$

em que P é diagonal de dimensão *nxn*, S e D são rectangulares de dimensão *mxn* $(m < n)$.

Os elementos de P descrevem as propriedades físicas dos componentes da rede; os elementos de S e D assumem exclusivamente os valores 0, + 1 ou − 1 e descrevem a forma como esses componentes se encontram interligados para formar a rede.

A cada coluna de S ou de D e portanto a cada elemento da diagonal de P, pode fazer-se corresponder um elemento dum conjunto de *n* ligações sobre o qual se definem dois grafos à custa das matrizes S e D. Para tal, as linhas de S e D são interpretadas como vectores de incidência orientada dessas *n* ligações em sistemas de circuitos fundamentais, em sistemas de cortes fundamentais ou de cortes nodais, consoante a análise da rede tiver sido conduzida pelo método das malhas, dos cortes ou dos nós respectivamente [1]. Como é conhecido [1], as matrizes de incidência deste tipo têm a propriedade — E definida por Cederbaum [2], (ver abaixo em 2., Def. 1)

O valor das incógnitas dum sistema de equações lineares pode ser explicitado em termos dos coeficientes do sistema pelo método de Cramer [3] à custa das expressões do determinante e complementos algébricos dos elementos da matriz A dos coeficientes.

O teorema de Binet-Cauchy [4] permite exprimir o valor do determinante duma matriz da forma (1) em termos dos elementos das matrizes factores sem ter de efectuar prèviamente o seu produto, utilizando a expressão para det A,

$$\sum_{(k_1,\, k_2,\, \ldots\, k_m)} C\,(k_1, k_2, \ldots k_m) \cdot p_{k1}\, p_{k2} \cdots p_{km} \qquad (2)$$

sendo,

$$C\,(k_1, k_2, \ldots k_m) = \det S\,(k_1, k_2, \ldots k_m) \cdot \det D\,(k_1, k_2, \ldots k_m) \qquad (3)$$

onde $(k_1, k_2, \ldots k_m)$ designa uma das $\binom{n}{m}$ combinações de *m* índices de coluna de S e D extraídos dos *n* índices possíveis sem repetição. $S\,(k_1, k_2, \ldots k_m)$ e $D\,(k_1, k_2, \ldots k_m)$ denotam assim matrizes quadradas de dimensão *mxm* extraídas de S e D referentes às colunas designadas pelos índices $k_1, k_2, \ldots k_m$. O produto dos determinantes relativos a um mesmo grupo de colnunas de S e D dão assim origem a um coeficiente $C\,(k_1, k_2, \ldots k_m)$ que em virtude das matrizes S e D

(*) Comunicação do Laboratório de Medidas Eléctricas do Instituto Superior Técnico sobre trabalhos integrados no Projecto de Investigação TLE-5 subsidiado pelo Instituto de Alta Cultura, apresentada no II Simpósio sobre as Teorias da Informação e dos Sistemas que teve lugar na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto em Setembro de 1972.

(**) D' denota a transposta da matriz D.

terem a propriedade — E, só toma os valores 0, + 1 ou — 1.O desenvolvimento (2) é portanto uma soma homogénia de produtos $p_{k1}\ p_{k2} \cdots p_{km}$ de m elementos de P relativos a cada combinação de índices, afectados cada um do correspondente coeficiente dado em (3).

Note-se que o cálculo do complemento algébrico dum elemento a_{pq} da matriz A,

$$C_{a_{pq}} = (-1)^{p+q} \det A_{pq} \qquad (4)$$

onde A_{pq} representa a matriz resultante de suprimir em A a linha p e a coluna q, reduz-se imediatamente ao cálculo do determinante duma matriz da forma (1), pois A_{pq} obtém-se simplesmente por eliminação da linha p de S e da linha q de D.

Para gerar a fórmula (2), basta pois:

a) Identificar as combinações de índices de coluna para as quais o coeficiente dado por (3) é diferente de zero.

b) Determinar o sinal algébrico desses coeficientes.

A concretização de a) e b) incide únicamente sobre informação contida nas matrizes S e D, envolve assim únicamente a topologia da rede expressa pelos grafos associados a S e D. Em conformidade, designam-se os métodos de análise baseados em fórmulas de desenvolvimento dos determinantes do tipo de (2) por métodos topológicos. Como é conhecido [1], as combinações referidas acima em a) correspondem 1) a árvores, 2) a co-árvores comuns aos dois grafos associados às matrizes S e D, consoante estas matrizes representarem as incidências das ligações respectivamente em 1) cortes, 2) circuitos.

É extensa a bibliografia àcerca de algoritmos para a análise topológica de redes. Alguns desses trabalhos estão referidos na bibliografia [5] a [11], outros poderão ser encontrados nas respectivas referências bibliográficas. A maioria dos autores dedica-se exclusivamente à resolução do problema a)da identificação e apenas para um único grafo! (*) Dos trabalhos referidos, apenas Mayeda et al. [6] e [9] põem o problema com generalidade para dois grafos distintos, envolvendo portanto o problema b) da determinação do sinal, fazem-no porém sòmente para o caso específico da informação ser de incidência em cortes. .

A eficácia dum algoritmo destinado a gerar a fórmula (2) depende da satisfação de certas exigências:

1) Tem de ser exaustivo, isto é, gerar todas as combinações citadas em a).

2) Não deve gerar duplicados.

3) Não deve exigir, quer para a eliminação de duplicados, quer por qualquer outra razão, a comparação de cada nova combinação gerada com todas as anteriores para decidir da sua aceitação. Mesmo tendo em vista a mecanização do algoritmo num moderno computador, torna-se proibitivo em capacidade de memória e tempo de execução qualquer comparação deste género. Atenda-se a que o número de parcelas da fórmula (2) atinge fàcilmente os milhões.(**)

Os algoritmos de Mayeda et al. [6] e [9], bem como aquele que aqui se descreve satisfazem as referidas exigências, sendo este último mais simples e aplicável sem qualquer modificação a matrizes de incidência de qualquer tipo desde que tenham a propriedade — E.

Em ligação com este problema é importante referir os resultados devidos a Bott e Duffin [12] e Duffin [13], onde o cálculo de determinantes de matrizes da forma (1) é tratado do ponto de vista da álgebra de Grassman(***) e se expõem as relações entre esta e a álgebra de Wang [11]. Encarado sob este ponto de vista, o algoritmo que aqui se descreve dá a possibilidade de gerar o discriminante não-simétrico (os referidos autores consideram apenas o caso simétrico S = D) associado ao par de multivectores definidos pelo produto externo dos vectores de linha de duas matrizes — E como S e D que figuram em (1).

2 — TEORIA

2.1 — *Definições*

Def. 1 *Matriz — E:* Qualquer matriz $m \times n$ tal que os determinantes de qualquer ordem que dela se podem extrair assumem ùnicamente valores 0, + 1 e — 1.

Nota: Os elementos duma matriz — E (determinantes de ordem 1) só podem ter os valores 0, + 1 e — 1..

Def. 2 *Incidência:* Uma linha e uma coluna duma matriz — E são incidentes se o elemento no seu cruzamento for diferente de zero. Consoante o sinal algébrico desse elemento a incidência é positiva ou negativa.

Def. 3 *Redução:* Operação que consiste em tomar numa matriz — E uma linha e uma coluna incidentes, designandas *linha e coluna de redução* respectivamente, e somar algèbricamente a linha de redução a todas as restantes linhas incidentes na coluna de redução por forma a anular todas as incidências na coluna de redução excepto a da linha de redução.

Designa-se a matriz resultante da redução por *matriz reduzida* e a submatriz desta, proveniente de eliminar a linha e a coluna de redução, por *matriz restante*.

(*) Nos problemas em que S = D, (redes de elementos com uma única porta),a geração das fórmulas topológicas reduz-se apenas ao problema a) da identificação para um único grafo. Não surge o problema b) da determinação do sinal visto que os coeficientes (3) são quadrados, portanto sempre positivos.

(**) O número de árvores dum grafo completo de v vértices é dado pela expressão v^{v-2}, para $v = 10$ seriam 100 milhões!

(***) Também designada álgebra exterior. Veja-se a ref. [3].

Def. 4 *Estrutura:* Considere-se uma matriz — E rectangular mxn $m < n$. Chama-se estrutura a qualquer conjunto de m colunas extraídas das n que formam uma matriz quadrada mxm com determinante não nulo.

2.2 *Teoremas.*

Teorema 1: *A matriz reduzida duma matriz — E é ainda uma matriz — E.*

Demonstração:

A demonstração é conduzida relacionando os determinantes da matriz reduzida com os determinantes correspondentes da matriz inicial que por hipótese só tomam os valores 0, + 1 ou — 1.

a) Determinantes extraídos de qualquer conjunto de linhas incluindo a linha de redução têm o mesmo valor que os correspondentes determinantes da matriz inicial, pois diferem quando muito por terem sido feitas combinações de linhas que não afectam o valor dos determinantes.

b) Determinantes extraídos de qualquer conjunto de linhas que não inclui a linha de redução:

Se as linhas em causa não foram afectadas na redução, é óbvio que os determinantes delas extraídos coincidem com os determinantes correspondentes da matriz inicial.

Se algumas das linhas foram modificadas na redução, ou a coluna de redução faz parte do determinante considerado e então ele é nulo por conter uma coluna de zeros, ou a coluna de redução não faz parte do determinante considerado. Neste último caso acrescente-se ao determinante os troços correspondentes da coluna e da linha de redução. Àparte permutações de linhas e colunas que só afectam o sinal do determinante, podemos escrever o determinante acrescentado na forma

$$\begin{vmatrix} \pm 1 & x & x & \cdots \\ 0 & & & \\ 0 & & \textit{Determinante considerado} & \\ \vdots & & & \end{vmatrix} \qquad (5)$$

Desenvolvendo pela primeira coluna conclui-se que o determinante considerado só pode diferir no sinal em relação ao determinante acrescentado. Este porém inclui a linha de redução e está portanto no caso de a).

Conclusão: Os determinantes da matriz reduzida só podem diferir dos da matriz inicial quanto ao sinal ou serem nulos. Satisfazem portanto as exigências da propriedade — E.

Nota: A execução da operação de redução duma matriz — E não gera para valores dos elementos da matriz reduzida outros números que não sejam 0, + 1 ou — 1.

Corolário 1.1: *As estruturas da matriz inicial e da matriz reduzida coincidem e os seus determinantes têm idênticos valores.*

Demonstração:

Basta atender a que as estruturas são caracterizadas pelo valor dum determinante de ordem m incluindo portanto todas as linhas e que caem por isso no caso a) da demonstração do teorema.

Nota: A execução de operações de redução sobre uma matriz não altera a informação nela contida no que respeita às estruturas.

Teorema 2: *Designando:*

$E_{k_i}(M)$ *o conjunto de estruturas da matriz* M *que incluem a coluna* k_i.

$E(M)^{l_j}_{k_i}$ *o conjunto de estruturas da matriz restante da redução de* M *pela coluna* k_i *utilizando a linha* l_j *nela incidente.*

O teorema afirma que,

$$E_{k_i}(M) = \{k_i\} \times E(M)^{l_j}_{k_i} \quad (*) \qquad (6)$$

Demonstração:

Qualquer determinante de ordem $m - 1$ da matriz restante pode ser acrescentado com a coluna e linha de redução e levado à forma (5) quando muito com uma mudança de sinal. Ser o determinante considerado diferente de zero implica que o determinante acrscentado também seja e recìprocamente. Em virtude do corolário 1.1 o determinante acrescentando, que é um determinante de ordem m da matriz reduzida coincide com o determinante correspondente da matriz inicial. Conclui-se assim que qualquer estrutura da matriz restante acrescentada a coluna k_i dá uma estrutura da matriz inicial e ricìprocamente a qualquer estrutura da matriz inicial contendo k_i corresponde a existência duma estrutura na matriz restante formada pelas restantes colunas.

Corolário 2.1: *Entre os determinantes D duma estrutura da matriz inicial e D' da estrutura correspodente da matriz restante existe quando muito uma diferença de sinal expressa por,*

$$D = (-1)^{e+l+c} D' \qquad (7)$$

(*) O sinal «x» denota a composição dos elementos do conjunto à esquerda (neste caso um único) com os elementos do conjunto à direita.

em que:

e Toma o valor 0 ou 1 consoante a incidência da linha na coluna de redução é + ou − .

l Denota o número de ordem da linha de redução no determinante D.

c Denota o número de ordem da coluna de redução no determinante D.

Demonstração:

Basta considerar o determinante D desenvolvido na matriz reduzida pela coluna de redução que tem um único elemento não nulo (incidência na linha de redução). O menor relativo a este elemento é precisamente o determinante D'.

Nota: Os números *e* e *l* só dependem da linha e coluna de redução consideradas e são por isso os mesmos para todas as estruturas da matriz restante. Sòmente *c* poderá ser diferente de estrutura para estrutura em virtude de depender da posição que irá ocupar, no determinante D correspondente, a coluna de redução.

Teorema 3: *Seja l_j uma linha de* M *e $k_1, k_2, \ldots k_s$ o conjunto das colunas incidentes nessa linha. Designando por $M_{k_1 k_2 \ldots k_p}$ a matriz que resulta de omitir as colunas designadas em índice na matriz* M, *tem-se que,*

$$E(M) = E_{k_1}(M) + E_{k_2}(M_{k_1}) + \ldots + E_{k_s}(M_{k_1 k_2 \ldots k_{s-1}}) \tag{8}$$

onde os conjuntos do segundo membro são disjuntos.

Demonstração:

Os conjuntos que figuram no segundo membro são òbviamente sub-conjuntos do conjunto do primeiro membro e são disjuntos uma vez que em cada parcela se omitem as colunas que figuram obrigatòriamente nas parcelas anteriores. Basta então provar que não existe nenhum elemento de E(M) que não esteja incluído num dos conjuntos do segundo membro.

Ora um elemento de E(M) que não estivesse incluído no segundo membro não conteria nenhuma das colunas $k_1, k_2, \ldots k_s$ incidentes na linha l_j e o seu determinante seria nulo por conter uma linha de zeros. Esta conclusão contradiz a hipótese de se tratar dum elemento de E(M) e portanto uma estrutura.

Corolário 3.1: *A identificação das estruturas duma matriz* M *de m linhas pode farzer-se à custa da identificação das estruturas dum certo número de matrizes de m−1 linhas derivadas da primeira por redução sem gerar duplicados.*

Demonstração:

Basta combinar os resultados expressos pelos teoremas 2. e 3. A parcela genérica do desenvolvimento (8) pode escrever-se utilizando (7),

$$E_{k_p}(M_{k_1 k_2 \ldots k_{p-1}}) = \{k_p\} \times E(M_{k_1 k_2 \ldots k_{p-1}}) \begin{matrix} l_j \\ k_p \end{matrix} \quad p = 1, \ldots s$$

Como estas parcelas são disjuntas, a identificação por esta via não dá origem a repetições. Note-se que a linha de redução l_j é a mesma para todas as parcelas, representando k_p $(p = 1, \ldots s)$ o conjunto de colunas incidentes nessa linha.

Os teoremas que se seguem permitem generalizar os resultados anteriores para o caso em que estão em causa duas matrizes S e D da mesma dimensão $m \times n$ $(m < n)$.

Teorema 4: *Seja $k_1, k_2, \ldots k_s$ o conjunto de colunas incidentes numa determinada linha l_j da matriz* S *ou da matriz* D . *Tem-se que,*

$$E(S) \cap E(D) = E_{k_1}(S) \cap E_{k_1}(D) + \tag{9}$$
$$+ E_{k_2}(S_{k_1}) \cap E_{k_2}(D_{k_1}) + \ldots$$
$$+ E_{k_s}(S_{k_1 k_2 \ldots k_{s-1}}) \cap E_{k_s}(D_{k_1 k_2 \ldots k_{s-1}})$$

Demonstração:

Designando por $k_1, k_2, \ldots k_q$ um conjunto de $q = n - m + 1$ colunas das matrizes S e D, podemos decompor os conjuntos de estruturas de S e D em parcelas da forma,

$$E(S) = E_{k_1}(S) + E_{k_2}(S_{k_1}) + \ldots + E_{k_q}(S_{k_1 k_2 \ldots k_{q-1}})$$

$$E(D) = E_{k_1}(D) + E_{k_2}(D_{k_1}) + \ldots + E_{k_q}(D_{k_1 k_2 \ldots k_{q-1}})$$

Note-se que à a excepção das parcelas dum e doutro desenvolvimento referentes aos mesmos índices, todos os conjuntos parcelares dos segundos membros são disjuntos. Fazendo a intersecção membro a membro obtém-se simplesmente,

$$E(S) \cap E(D) = E_{k_1}(S) \cap E_{k_1}(D) + \ldots$$
$$+ E_{k_q}(S_{k_1 k_2 \ldots k_{q-1}}) \cap E_{k_q}(D_{k_1 k_2 \ldots k_{q-1}})$$

Supondo agora que as colunas de índices $k_1, k_2, \ldots k_s$ correspondem exactamente às incidências numa certa linha, por exemplo da matriz S, teremos que todas as parcelas da decomposição de E(S) além das que correspondem a estas colunas serão vazias (Teorema 3). Basta portanto na expressão da intersecção considerar apenas as parcelas relativas a esta mesma colecção de índices.

Corolário 4.1: *A identificação das estruturas comuns a um par de matrizes S e D da mesma dimensão com m linhas pode fazer-se à custa da identificação das estruturas comuns dum certo número de pares de matrizes com m − 1 linhas, derivadas de S e D por redução duma certa coluna, sem gerar duplicados.*

Demonstração:

Procedendo do mesmo modo que se procedeu para o corolário 3.1, obtém-se para parcela genérica do desenvolvimento (9),

$$E_{k_p}(S_{K_1 K_2 \ldots k_{p-1}}) \cap E_{K_p}(D_{k_1 K_2 \ldots k_{p-1}}) = \{k_p\} \times$$

$$\times \left[E(S)_{k_1 k_2 \ldots k_{p-1}})^{l_j}_{k_p} \cap E(D_{k_1 k_2 \ldots k_{p-1}})^{l_g}_{k_p} \right] \qquad [10]$$

$$p = 1, \ldots s$$

Nota: Ao levar a cabo as reduções necessárias para a formação de cada uma destas parecelas, a coluna de redução k_p é a mesma para ambas as matrizes, A linha de redução para uma das matrizes é a mesma em todas as parcelas l_j para a outra pode ser qualquer linha incidente na coluna de redução.

A propósito das expressões de decomposição dos teoremas 3 e 4 não foi explìcitamente considerada a possibilidade do número s de colunas incidentes na linha l_j poder ser superior a $n - m + 1$. Quando assim acontecer, as parcelas relativas às colunas de índice k_p com $p > n - m + 1$ são evidentemente vazias, pois que feita a supressão de colunas já não restam suficientes para formar uma matriz quadrada $m \times m$.

Finalmente atenda-se ao problema b) da determinação do sinal dos coeficientes C de (3). Utilizando o resultado do corolário 2.1 tem-se,

$$C = D_S \cdot D_D = \left[(-1)^{e_s + l_s + c_s} D_S' \right] \cdot$$

$$\cdot \left[(-1)^{e_d + l_d + c_d} D_D' \right]$$

Os números c_s e c_d que se referem à ordem da coluna de redução numa e noutra matriz são iguais visto que a coluna de redução é, como se salientou acima, a mesma nas duas matrizes. O sinal algébrico de C não é por isso afectado por estes números, podendo resumir-se o resultado anterior a,

$$C = D_S \cdot D_D = \left[(-1)^{e_s + e_d + l_s + l_d} \right] D_S' \cdot D_D' \qquad (11)$$

Conclui-se assim que o sinal algébrico a introduzir para exprimir o produto de determinantes de ordem m em termos do produto dos determinantes de ordem $m - 1$ *é o mesmo* para todas as estruturas duma certa parcela (10) do desenvolivmento (9). A inserção deste sinal pode assim ser feita automáticamente associando-o ao elemente k_p que é posto em evidência em cada parcela (10).

3 — ALGORITMO

3.1 — *Descrição*

A aplicação sucessiva da decomposição expressa pelo teorema 3, (teorema 4 para o caso de duas matrizes), permite reduzir sucessivamente o número de linhas das matrizes consideradas até se atingir uma única linha. As estruturas neste caso são simplesmente formadas pelas colunas incidentes nessa última linha, (colunas incidentes simultâneamente na linha restante duma e doutra matriz no caso de duas matrizes).

A identificação e determinação dos sinais das estruturas pode assim fazer-se através dum algoritmo recursivo capaz de efectuar as operações de redução relativas à transição do nível m para o nível $m - 1$. O encadeamento dos sucessivos níveis pode ser ilustrado por um diagrama em forma de árvore como o da Fig. 1 que ilustra a redução duma matriz de cortes nodais do grafo representado na mesma figura. A matriz inicial com três linhas dá origem por aplicação do teorema 3 a uma descendência de matrizes de duas linhas e cada uma destas finalmente a uma descendência de matrizes com uma única linha. Os elementos não nulos destas últimas dão os nós terminais do diagrama. Na figura cada seta a cheio denota assim uma operação de redução da coluna assinalada no nó terminal respectivo. Junto do ínicio de cada seta estão marcadas as colunas suprimidas antes da redução e ao longo da seta a linha de redução usada na mudança de nível.

A cada nó terminal do diagrama da Fig. 1 corresponde uma estrutura que é formada pela coluna correspondente ao nó terminal mais todas as colunas de redução assinaladas nos nós ao longo da sua linha de descendência a partir do nó superior.

As setas a tracejado indicam o progresso do algoritmo através do diagrama. Esse progresso faz-se sistemàticamente de cima para baixo e da esquerda para a direita. O progresso em profundidade tem prioridade e só termina quando se atinge o nível mais baixo, seguindo-se então a exploração horizontal a esse nível. Exausto um nível o algoritmo transita para o nível imediatamente acima. Caso não esteja ainda exausto prossegue a exploração horizontal tomando a coluna de redução imediatamente a seguir à última que foi tomada a esse nível e passa de novo aos níveis mais baixos afim de explorar toda a descendência dessa operação de redução. O algoritmo termina quando, exaustos todos os níveis, ocorre o regresso ao nível zero.

As linhas e colunas usadas nas reduções têm de ser marcadas de modo a não serem usadas a níveis inferiores àquele em que foram tomadas. Quando se dá a transição para um nível superior essas marcas são apagadas no que se refere a níveis inferiores ao corrente. Deve nortar-se que sempre que se efectua uma combi-

$$
\begin{array}{c|ccccc}
 & k_1 & k_2 & k_3 & k_4 & k_5 \\
\hline
l_1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\
l_2 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
l_3 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1
\end{array}
$$

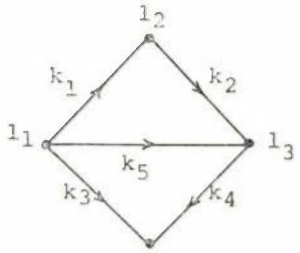
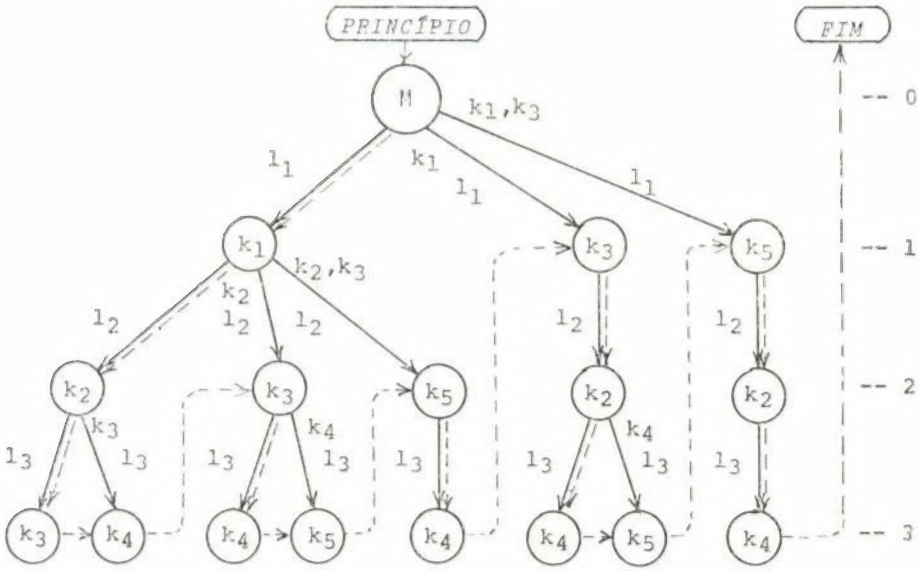


DIAGRAMA DE REDUÇÃO



Expressão escrita pelo algoritmo:

$$+k_1(+k_2(+k_3+k_4)+k_3(+k_4+k_5)+k_5(+k_4))+k_3(+k_2(+k_4+k_5))+k_5(+k_2(+k_4))$$

Soma homogénia de produtos:

$$k_1k_2k_3+k_1k_2k_4+k_1k_3k_4+k_1k_3k_5+k_1k_5k_4+k_3k_2k_4+k_3k_2k_5+k_5k_2k_4$$

Fig. 1 — Exemplo demonstrativo do funcionamento do algoritmo

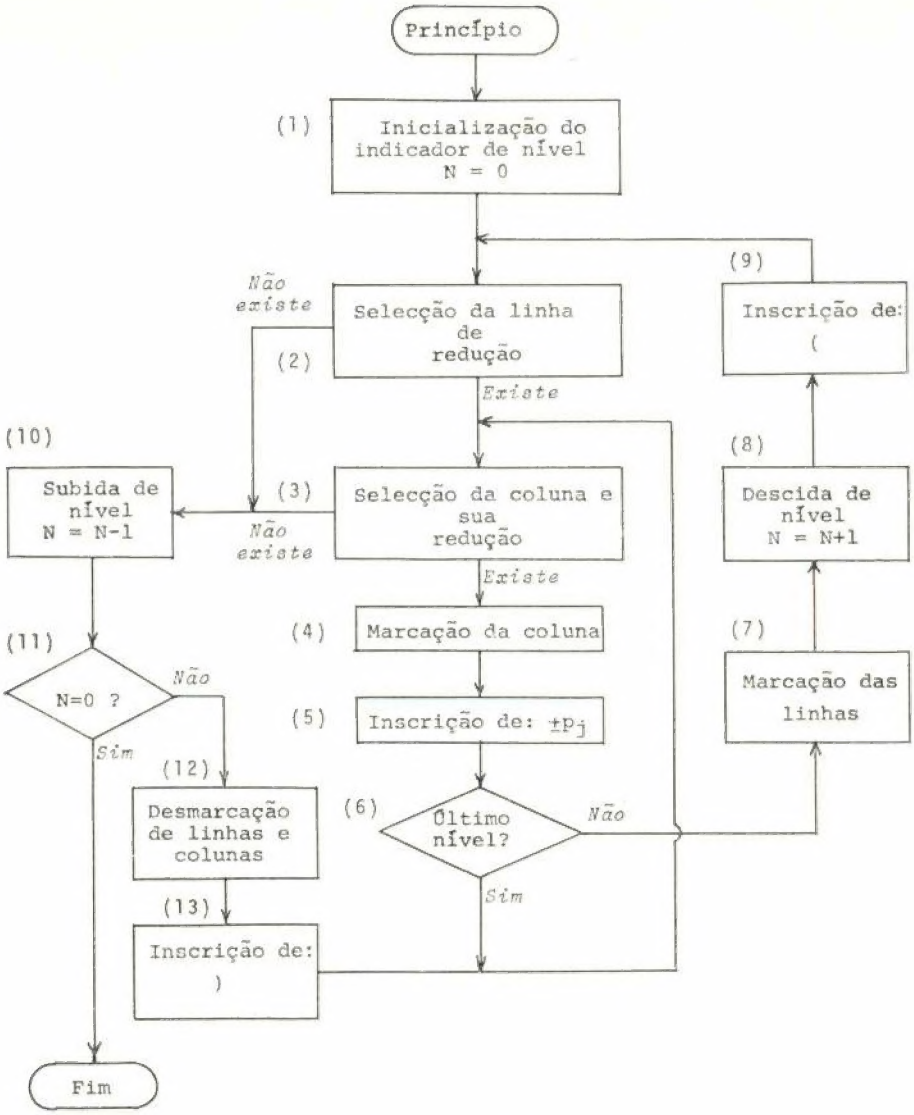
nação de linhas para efeitos de redução se tem de fazer a soma a toda a extensão das linhas e não apenas sobre as colunas ainda livres. Deste modo preserva-se sempre a informação contida na matriz relativa a estruturas e as sucessivas transformações podem ser sobrepostas sem necessidade de preservar a forma anterior da matriz. Esta circunstância não só simplifica a programação do algoritmo como o torna pouco exigente em capacidade de memória.

Uma das características mais interessantes deste algoritmo está na estreita ligação que existe entre a sequência de operações que realiza e a sequência dos símbolos duma fórmula algébrica para o valor de det A, veja-se (1). Com efeito, pode obter-se essa fórmula fazendo corresponder, à transição para um nível mais baixo a abertura dum parêntesis, à redução da coluna k_j a inserção do elemento $\pm p_j$ correspondente da matriz P acompanhado do sinal algébrico conveniente calculado de acordo com (11) e finalmente à subida de nível o fechar dum parêntesis. Na Fig. 1 pode ver-se a expressão tal como seria «escrita» pelo algoritmo para o exemplo dado, (os sinais são todos positivos por se tratar duma única matriz, isto é, S = D na expressão (1). Compare-se esta escrita com a escrita da mesma expressão na forma duma soma homogénia de produtos, cada um relativo a uma estrutura, e verifique-se como o algoritmo põe automàticamente termos em evidência reduzindo o número total de multiplicações, (efectivamente 8 contra 16)!

3.2 — *Organização lógica.*

O diagrama da Fig. 2 e a respectiva legenda ilustram a organização lógica do programa de execução do algoritmo.

Na «selecção de linha» empregou-se o critério de escolher, entre as linhas ainda livres de S e D,



Bloco (2): Selecção, entre as linhas livres (não marcadas) de ambas as matrizes de incidência, de uma linha que tenha o menor número de colunas incidentes. A linha seleccionada fica associada, como linha re redução, à transição do nível corrente para o imediato.
Caso o número mínimo seja zero, (não existe), significa que o ramo de descendência corrente está vazio, devendo transitar-se ao nível anterior afim de explorar outra linha de descendência.

Bloco (3): Selecção da primeira coluna livre (não marcada) incidente na linha de redução corrente. Busca duma linha incidente nesta mesma coluna na outra matriz. Redução de ambas as matrizes e determinação do sinal, expressão (11).
Caso já não existam colunas susceptíveis de redução significa que o nível está exausto, devendo transferir-se para o nível anterior.

Bloco (4) e (7): Sempre que uma coluna é tomada para redução é marcada (bloco 4). Antes de transitar a um nível mais baixo, as linhas de redução do nível corrente são igualmente marcadas. As marcas são tais que permitam identificar o nível a que foram estabelecidas.

Bloco (12): Apagamento das marcas relativas a níveis inferiores.

Blocos (5), (9) e (13): Os símbolos apropriados são acrescentados à expressão da fórmula, ou são efectuadas as operações correspondentes sobre números ou expressões representivas dos parâmetros p_j .

Fig. 2 — Organigrama do algoritmo

aquela que tem o menor número de incidências. Isto é, aquela que dá origem à descendência menos numerosa no nível imediato. Este proceder aumenta a eficiência do algoritmo mas não é essencial. Qualquer linha livre pode ser usada como linha de redução para o estabelecimento do nível seguinte.

Tal como está ilustrado na Fig. 2, o algoritmo «escreve» a fórmula do determinante — blocos 5, 9 e 13 —, normalmente estes blocos seriam substituídos por outros em que se efectuassem as correspondentes operações numéricas ou algébricas sobre os elementos da matriz P. Neste caso a informação produzida pelo algoritmo não necessita ser retida em memória e é utilizada à medida que é produzida.

Excepto em problemas muito simples, a impressão da fórmula não tem interesse por ser muito longa, convém porem ter presente a possibilidade de a armazenar sequencialmente em banda magnética para realização subsequente dos cálculos utilizando a informação registada na mesma sequência. Uma vez estabelecida a fórmula relativa a uma certa topologia da rede ela pode ser usada para cálculos relativos a quaisquer valores dos parâmetros da rede sem necessidade de repetir a análise topológica.

4 — CONCLUSÕES

Estabeleceu-se a teoria e o programa de mecanização dum algoritmo simples e eficiente para a obtenção do desenvolvimento de determiantes não simétricos que ocorrem na análise de redes.

O algoritmo opera simbòlicamente com base na informação topológica traduzida por um par de matrizes — E de incidência estreitamente ligadas ao esquema eléctrico da rede analisada. O algoritmo é aplicável sem modificação quer a informação topológica diga respeito a circuitos quer a cortes

Evidenciou-se uma correspondência completa entre os sucessivos passos do algoritmo e a sequência de símbolos que traduzem uma fórmula algébrica capaz de fornecer o valor do determinante em função dos valores dos parâmetros da rede. É digno de nota o facto do algoritmo automàticamente colocar termos em evidência reduzindo o número total de operações de multiplicação a efectuar ao realizar os cálculos.

O algoritmo, que é fundamentalmente um processo de gerar uma fórmula, permite a utilização imediata da informação gerada para a realização dos cálculos, sem necessidade de armazenamento dessa informação e permite igualmente o seu registo sequencial e utilização posterior.

Com base no organigrama da Fig. 2 foi escrito um programa em FORTRAN IV que foi ensaiado com sucesso num computador digital.(*)

BIBLIOGRAFIA

[1] — S. SESHU, M. REED — «Linear Graphs and Electrical Networks», Reading Mass., Addison-Wesley 1961.

[2] — I. CEDERBAUM — «Matrices All of Whose Elements and Subdeterminants are 1, —1, or 0", J. Math. and Phys., vol. 36, pgs. 351 - 361, 1958.

[3] — A. LICHNEROWICZ — «Algébre et Analyse Linéaires» Paris, Masson, 1970.

[4] — F. GANTMACHER — «Matrizenrechnung. Teil I: Allgemeine Theorie», trad. em alemão 3.ª Ed., Berlin, VEB, 1970.

[5] — H. HALE — «A Logic for Identifying the Trees of a Graph», AIEE Transactions pt. III (Power Apparatus and Systems), vol. 80, pgs. 195-198, June 1961.

[6] — W. MAYEDA, S. SESHU — «Generation of Trees Without Duplications», IEEE Trans. on Circuit Theory, vol. CT - 12, pgs. 181-185, June 1965.

[7] — L. MAXWELL, J. CLINE JR. — «Topological Network Analysis by algebraic Methods», Proc. IEE, vol. 113, pgs. 1344-1347, August 1966.

[8] — B. MYERS — «Efficient Generation of Tree-admittance Products of 2port Networks», Proc. IEE, vol. 114, pgs. 1641 - 1646, November 1967.

[9] — W. MAYEDA, S. HAKIMI, W. CHEN, N. DEO — «Generation of Complete Trees», IEEE Trans. on Circuit Theory, vol. CT - 15, pgs. 101 - 105, June 1968.

[10] — W. CHEN — «Computer Generation of Trees and Co-Trees in a Cascade of Multiterminal Networks», IEEE Trans. on Circuit Theory, vol. CT - 16, pgs. 518 - 526, Nov. 1969.

[11] — H. EDELMANN — «Elementare Beweise für die Anwendbarkeit der Wang-Algebra in elektrischen Netzen», Archiv f. Elektrotechnik, vol. 53, pgs. 1 - 12, Heft 1, 1969.

[12] — R. BOTT, R. DUFFIN — «On the Algebra of Networks», Trans. Amer. Math. Soc., vol. 74, pgs. 99 - 109, 1953.

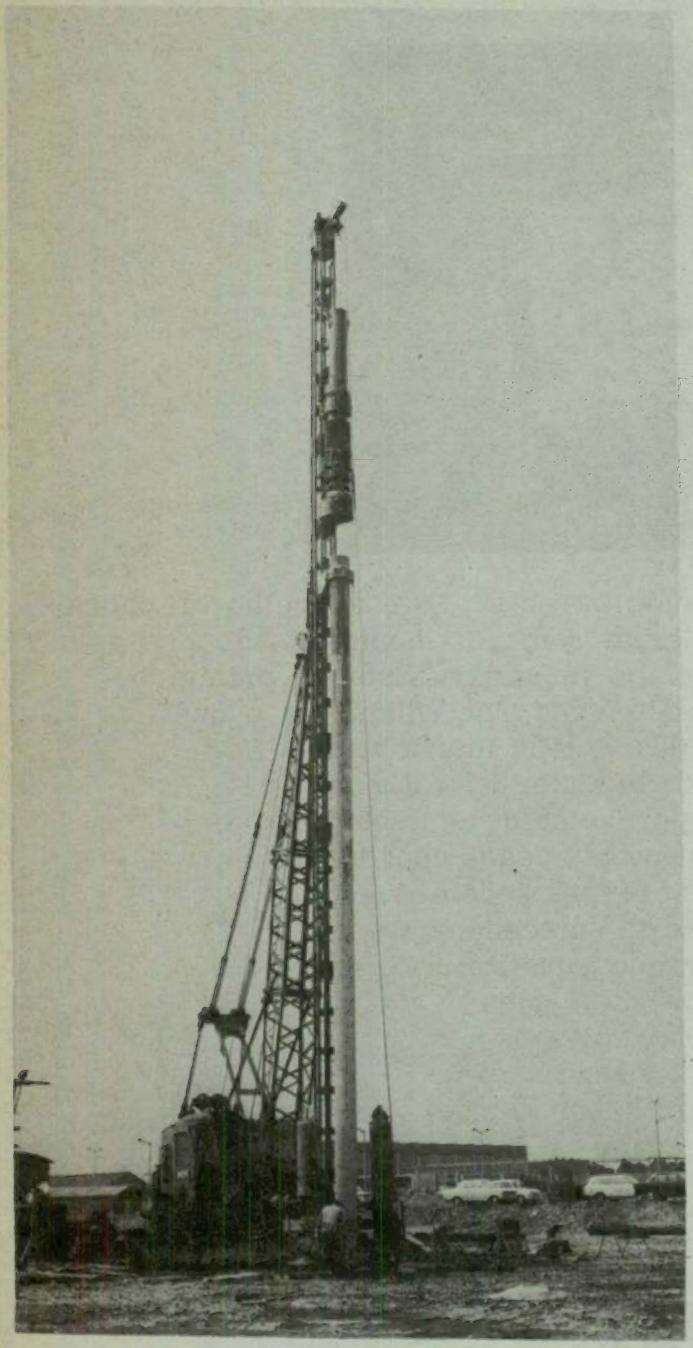
[13] — R. DUFFIN — «An Analysis of the Wang Algebra of Networks», Tran. Amer. Math. Soc., pgs. 114 - 131, October 1959.

(*) Utilizou-se o computador IBM 360/44 do Centro de Cálculo da Universidade Técnica de Lisboa.

CONSTRUÇÕES TÉCNICAS, S.A.R.L.

PRAÇA DO MUNICÍPIO, 13 - 3.º TELEF. 36 65 06 · LISBOA 2
DELEGAÇÕES: CABO-VERDE · ANGOLA · MOÇAMBIQUE

As maiores produções nos mais curtos prazos



Estacas com grande capacidade de carga as maiores profundidades

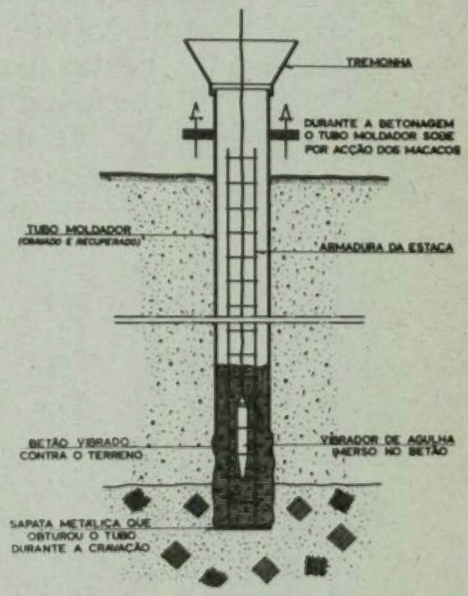
A máquina CT-71 foi concebida, dentro de mais avançada tecnologia internacional, para actuar nos nossos terrenos,

GRANDE MOBILIDADE

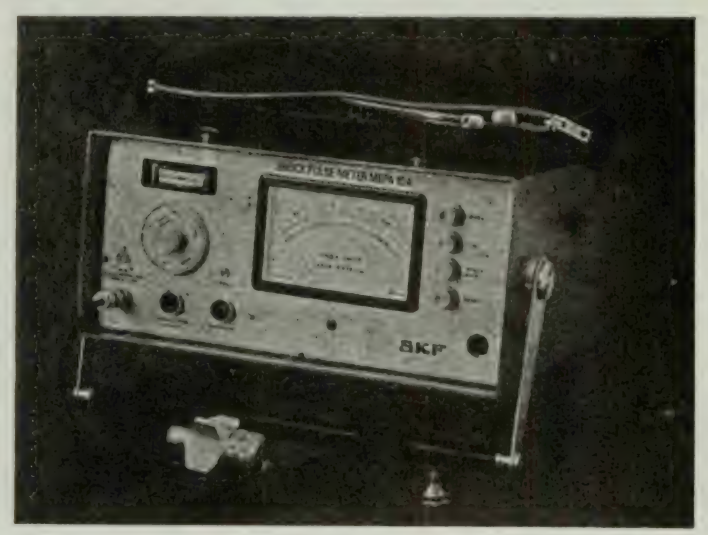
GRANDE PODER DE PENETRAÇÃO

ALTA QUALIDADE DE EXECUÇÃO

ESQUEMA DE EXECUÇÃO DE UMA ESTACA MOLDADA NO TERRENO COM MÁQUINA CT-71



NOS
LABORATÓRIOS
SUBTERRÂNEOS DA
SKF UM CIENTISTA OCU-
POU-SE DURANTE ANOS A APER-
FEIÇOAR A MÁQUINA DESTINADA A RE-
VOLUCIONAR OS FUNDAMENTOS DA TECNOLOGIA
DOS ROLAMENTOS.



Se não parecemos preocupados, devíamos parecer. Este aparelho vai causar grande agitação entre aqueles que lidam com rolamentos e são muitas mais pessoas do que as que podemos imaginar. Este é o primeiro sistema que permite o controle do estado dum rolamento e que pode prever com certa antecedência uma futura avaria. Em primeiro lugar, vai ajudar o utilizador dos rolamentos, pois irá indicar quando e porque se devem substituir. Vai ajudar, também, os nossos concorrentes, pois os seus clientes podem avisá-los com uma certa antecedência de que vão ter que substituir um rolamento. Enfim, a manutenção preventiva atingiu uma nova era.

Se quer saber mais pormenores, informe-se na

SKF

LISBOA
PRAÇA DA ALEGRIA, 66-A TELEF.: 36 23 01 TELEGR.: ESKAEF

PORTO
RUA DELFIM FERREIRA, 604 TELEF.: 09 20 54 TELEGR.: ESKAEF

C. D. U. 691.327 : 620.197.14

PROTECÇÃO DE DEPÓSITOS E OUTRAS ESTRUTURAS DE BETÃO POR MEIO DE REVESTIMENTOS

ACACIO DA CONCEIÇÃO
Eng. Quimico, Especialista do
Serviço de Materiais de Construção

BIBLIOTECA DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO LISBOA

RESUMO

Devido ao uso cada vez maior do betão de cimento portland tanto no domínio da construção e obras públicas como no das técnicas e operações industriais, incluindo a armazenagem de produtos químicos e alimentares os mais diversos, estão contìnuamente surgindo novos problemas do seu ataque químico, ao mesmo tempo que vão aparecendo no mercado novos produtos para a sua protecção cuja adaptação a dadas condições de corrosão deve ser antecipadamente confirmada em cada caso prático específico.

No presente trabalho bibliográfico fazem-se algumas considerações gerais sobre o ataque químico do cimento por produtos de uso industrial e afloram-se os processos mais viáveis para proteger as superfícies de betão por meio de revestimentos anticorrosivos. No capítulo final resume-se a matéria delineada e indica-se a principal bibliografia a que, em princípio, se poderá recorrer para definir e estabelecer o processo, ou processos mais aconselháveis, para revestir o betão de cimento portland em face de cada produto industrial ou alimentar.

SYNOPSIS

Owing to the increasing use of portland cement concrete not only in buildings and public works but in process engineering operations — including the storage of chemical and food products —, new problems are constantly arising in connexion with chemical attacks on these structures. At the same time new products for protection against these attacks are constantly appearing in the market and their efficiency in given corrosion problems must be confirmed beforehand in each particular case.

The present bibliographical report begins with some general considerations on the chemical attack of cement by industrial products, and briefly introduces the most feasible methods of protecting concrete surfaces by means of corrosion-resistant coatings. The final chapter sums up the subject of the report, and lists main references which in principle should be used for choosing the most suitable coating procedures for protection of portland-cement concrete against given industrial and food products.

1 — INTRODUÇÃO

Há já algumas décadas que o betão de cimento portland tem encontrado aplicações cada vez mais numerosas na construção de grandes recipientes — reservatórios, silos, cuvas, depósitos diversos — destinados a armazenar não só a água potável ou não potável como também diversos resíduos industriais e muitas substâncias de natureza química ou alimentar. Mas grande parte destes produtos tem uma acção corrosiva mais ou menos intensa sobre os constituintes do betão, em especial sobre o cimento hidratado, acção esta cujo resultado final pode ser a decomposição do ligante hidráulico com a consequente alteração da superfície do betão, ou a sua expansão e desagregação a prazo mais ou menos curto. Ainda que os componentes do betão — cimento, areia, agregados — não possuam toxicidade apreciável, o possível ataque pelo produto armazenado provocará a alteração deste e a consequente modificação da sua composição, aspecto, olfacto ou gosto. Esta alteração pode ser muito significativa e assaz nociva para o próprio material armazenado, especialmente se se tratar de produtos químicos comercialmente puros e de substâncias de natureza alimentar.

Se nos recipientes metálicos há o problema essencial da protecção contra a corrosão ferrosa, nos depósitos de betão temos que salvaguardar igualmente o ataque químico do ligante hidráulico pelo produto armazenado, com a agravante de que, se for um líquido, ele poder penetrar, mais ou menos fàcilmente, através das paredes do depósito devido à porosidade e permeabilidade do betão. As técnicas de protecção interior dos depósitos de ferro e aço por esmaltagem cerâmica, ou com revestimentos de metais mais nobres que o ferro — cromagem e niquelagem, anodização, metalização por projecção, pinturas galvânicas a zinco, etc. — não são, evidentemente, praticáveis nas superfícies de betão; mas não quer dizer que não haja meios viáveis para as proteger contra qualquer agressividade química, com relativa segurança e continuidade, por meio de revesti-

mentos adequados a cada caso prático. No entanto, para uma armazenagem prolongada, a temperaturas muito fora do normal, não se pode talvez assegurar uma absoluta inoquidade a certos produtos químicos ou alimentares, tais como extractos em fermentação, certos ácidos inorgânicos e bases bastante concentradas, etc.

No capítulo 4 indicam-se, a traços gerais, as diferentes técnicas para proteger o betão contra o ataque químico, de acordo com a bibliografia mais recente sobre o assunto. Antes porém, referem-se sucintamente os mecanismos gerais da corrosão do betão por produtos de uso industrial como princípios básicos indispensáveis a uma melhor apreensão do assunto.

2 — CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O ATAQUE QUÍMICO DO BETÃO

Sabe-e que o betão de cimento é um material relativamente pouco nobre no que respeita à estabilidade a produtos e reagentes químicos, embora possua resistência mecânica apreciável, incombustibilidade, e suporte razoàvelmente a acção da água normal e salgada e de certos reagentes de alcalinidade acentuada. As causas da destruição do betão são numerosas e variadas. Em primeiro lugar há uma série delas que se relacionam com a preparação e o tratamento sofrido durante os primeiros períodos a seguir à aplicação em obra — dissecação muito rápida, gelamento, dosagem muito rica ou muito pobre em cimento, carência ou excesso de fluidez, composição granulométrica defeituosa, fraca estabilidade físico - química dos agregados, etc. —, causas estas que podem provocar uma excessiva heterogeneidade e fissuração do betão, isto é, torná-lo mais vulnerável aos agentes corrosivos e contribuir, em grande parte, para o seu ataque e desagregação.

Por outro lado, a destruição do betão é também motivada pela fraca resistência química dos compostos integrantes do cimento hidratado; instabilidade esta que se atribui mais geralmente à cal, à magnésia ou ao gesso mas se amplia fàcilmente aos aluminatos e silicatos hidratados, que se podem decompor pela acção de certos agentes agressivos em circunstâncias e ambientes adversos.

Esquemàticamente, a hidratação do cimento portland pela água da amassadura do betão pode traduzir-se quìmicamente como segue:

$$1)\ C_3S + CaO\ \text{livre} \xrightarrow{+\ nH_2O} C_2S.\ n\ H_2O + 2\ Ca\ (OH)_2$$

$$2)\ \begin{matrix} C_3A \\ C_4AF \end{matrix} + 2\ Ca\ (OH)_2 \xrightarrow{+\ mH_2O} \begin{matrix} C_4A \rightarrow C_3A.6H_2O + Ca\ (OH)_2 \\ C_3A.6H_2O + C_3F.m'\ H_2O \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_3A.6H_2O \\ C_3F.m\ H_2O \end{matrix} + 6\ SO_4Ca.\ 2H_2O \rightarrow \underline{\begin{matrix} C_3A.3SO_4Ca.\ 31\ H_2O \\ C_3F.3SO_4Ca.\ m'\ H_2O \end{matrix}}$$

Sulfoaluminato e sulfoferrito de cálcio, hidratados

$$3)\ \begin{matrix} C_3S \\ C_2S \end{matrix} + p\ H_2O \longrightarrow \underline{C_x\ S.p'\ H_2O} + \underline{Ca\ (OH)_2}$$

Silicatos hidratados — Hidróxido de cálcio

A cal livre e algum silicato tricálcico são primeiramente hidratados (R. 1), indo o respectivo hidróxido de cálcio, libertado na reacção, regular a hidratação do aluminato tricálcio (C_3A) e do aluminoferrito tetracálcico (C_4AF) e a sua combinação com o gesso de presa para formar os respectivos sulfoaluminato e sulfoferrito de cálcio, hidratados (R. 2). Na continuação da hidratação e endurecimento do cimento, o silicato tricálcio (C_3S) e o silicato bicálcico (C_2S) são transformados progressivamente em silicatos hidratados, com libertação do hidróxido de cálcio que torna o meio do betão francamente alcalino (pH = 12,4) onde esses silicatos cristalizam e são estáveis. Mas este hidróxido de cálcio (leite de cal) — que continua a libertar-se até final do endurecimento — é um composto muito vulnerável ao ataque químico e ao arrastamento para fora do betão, o que pode motivar o abaixamento do pH do meio, com a consequente instabilidade dos silicatos e aluminatos hidratados nele inseridos. Nestas circunstâncias serão decompostos fàcilmente pelos agentes agressivos, especialmente os de natureza francamente ácida e certos sais e sulfatos alcalinos e alcalino-terrosos em concentração acentuada.

De modo que entre as substâncias mais nocivas para o betão de cimento podem citar-se: (a) os ácidos, mesmo fracos, especialmente os inorgânicos; (b) os compostos de magnésio solúveis, especialmente o sulfato; (c) outros sulfatos e cloretos tais como os alcalinos e os de cálcio, mas em soluções concentradas; (d) as águas puras e agressivas para a cal (CO_2 agressivo), ou pelo, contrário, as muito salinas tal como as sulfatadas ou selenitosas; (e) certos compostos amoniacais e alguns nitratos; (f) alguns ácidos gordos de óleos vegetais e animais, especialmente os líquidos, tal como o oleico e outros ácidos gordos insaturados; (g) alguns óleos minerais tal como os «fuel-oils»; (h) certos produtos químicos tais como os hipossulfitos e bicromatos de potássio; etc.

No entanto há um certo número de materiais que não atacam notòriamente o betão, entre os quais se podem incluir os carbonatos e a maior parte dos nitratos, alguns cloretos e fluoretos, e os silicatos. Também a água de cal e outras soluções alcalinas não são agressivas para o betão desde que não excessivamente concentradas. Os produtos derivados do petróleo, quando isentos de aditivos acídicos, e alguns destilados do alcatrão de carvão, não têm efeito muito apreciável sobre o betão compacto e bem endurecido, além de certa descoloração, que pode ou não ser indesejável.

A deterioração do betão manifesta-se, geralmente, pelo aparecimento de fendas, primeiro muito finas e quase imperceptíveis, mas que aumentam progressivamente. Por aí penetram mais fàcilmente os agentes agressivos que se combinam ràpidamente com o hidróxido de cálcio libertado na hidratação ou provocam o seu deslavamento e o abaixamento do pH do meio. O ataque do aluminato e dos silicatos de cálcio, hidratados, não se fará esperar, especialmente se o agente agressivo for apreciàvelmente acídico. Se os produtos da reacção forem solúveis ou emulsionáveis no meio corrosivo serão fàcilmente exsudados e o desequilíbrio da reacção pro-

BIBLIOTECA DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO LISBOA

voca aceleração da corrosão. Como se compreende, o estado físico do agente corrosivo para o betão tem também um significado muito apreciável devido à capacidade de penetração e de reacção. Os sólidos secos não atacam normalmente o betão também seco, mas alguns atacam o betão húmido. Um produto sólido, mas húmido, pode atacar o betão. Os gases secos, se forem agressivos, podem roubar suficiente humidade ao betão para tornar posível o seu ataque químico, mas serão bem mais destrutivos se estiverem húmidos. Os agentes corrosivos no estado líquido penetram e reagem muito mais intensamente do que se forem sólidos, etc.

Muitos agentes corrosivos para o betão alteram a sua composição química por mecanismos que são apenas parcialmente conhecidos ou incompletamente compreendidos. A própria água do mar, talvez devido à presença de sulfatos, pode ser corrosiva para os compostos hidratados do cimento, mas destrói mais intensamente os betões permeáveis ou os que são fabricados com cimentos de alto teor em aluminato tricálcico. Por outro lado, alguns compostos orgânicos constituídos por poli-oxidrilos (glicol, gliceróis, glucoses, ácidos orgânicos poli-hidroxilados, etc.) podem atacar lentamente o betão, mais provàvelmente através da sua combinação com o hidróxido de cálcio libertado na hidratação do cimento. A título de exemplo, e muito ràpidamente, indicam-se a seguir algumas reacções elucidativas de ambos os mecanismos principais de agressividade para o betão — a acção sobre o hidróxido de cálcio libertado por hidratação do cimento ($Ca\ (OH)_2$) e as reacções, expansivas ou não, sobre os próprios aluminatos e silicatos hidratados que o constituem.

— *Acção dos ácidos:* Conquanto alguns ácidos muito fracos não tenham acção notória sobre o betão bem endurecido, todos os ácidos fortes, especialmente os inorgânicos, decompõem os silicatos e aluminatos hidratados do cimento endurecido em sílica e alumina gelatinosas e sais de cálcio mais ou menos solúveis na água:

$$3\ CaO.\ 2\ SiO_2.\ Aq + {}_6HCl \longrightarrow 3\ Ca\ Cl_2 + SiO_2.\ aq$$

$$3\ CaO.\ Al_2O_3.\ Aq + {}_3H_2SO_4 \rightarrow {}_3Ca\ SO_4 + Al_2O_3.\ aq$$

— *Acção das bases:* Em solução relativamente diluída (até cerca de 10%) as bases pouco ou nada atacam o betão que possui, por si, basicidade acentuada. O componente integrante do cimento mais débil a uma acção alcalina — a aluminato tricálcico — está normalmente em proporção mais fraca e reage parcialmente com o gesso durante a presa do cimento. Mesmo assim, o cimento de tipo aluminoso pode reagir com os hidróxidos alcalinos, por exemplo, formando aluminatos alcalinos bastante solúveis:

$${}_3CaO.\ Al_2O_3.\ Aq + 2\ Na\ (OH) \rightarrow Na_2Al_2O_3 + Ca\ (OH)_2 + H_2O$$

— *Acção dos sais:* Manifesta-se geralmente sobre os componentes hidratados do cimento, mas alguns deles, especialmente os sais alcalinos, actuam fàcilmente sobre o hidróxido de cálcio libertado na hidratação, de preferência ao ataque sobre os silicatos hidratados. No entanto, se o cimento for muito aluminoso, os sulfatos alcalinos podem também reagir com o aluminato tricálcico hidratado, mais fàcilmente do que com os silicatos:

$$Ca\ (OH)_2 + Na_2SO_4.10H_2O = Ca\ SO_4.2\ H_2O + Na\ OH + 8\ H_2O$$

$$2\ (3\ CaO.\ Al_2O_3\ .12H_2O) + 3\ (Na_2SO_4\ .10H_2O) = 3\ CaO.\ Al_2O_3\ .3\ CaSO_4\ .31H_2O + 2\ Al\ (OH)_3 + 6\ Na\ OH + Aq$$

$$3\ CaO.SiO_2.\ Aq + Na_2SO_4.10H_2O = CaSO_4\ .\ 2H_2O) + SiO_3\ Na_2 + Aq$$

Contudo, estas possíveis actuações dos sulfatos alcalinos sobre os compostos integrantes do cimento hidratado são relativamente pouco intensas e muito pouco nocivas para o betão, a menos que o equilíbrio das reacções seja contìnuamente deslocado, da esquerda para a direita, por eliminação do silicato de sódio, ou do aluminato de sódio, dos produtos da reacção.

São principalmente os sulfatos alcalino-terrosos, de cálcio e de magnésio, que possuem maior poder de agressividade para o betão. Especialmente o sulfato de magnésio, que é muito solúvel e ionizável, é muito corrosivo para os silicatos e aluminatos hidratados, os quais se decompõem, segundo um esquema idêntico à acção dos sulfatos alcalinos, mas muito mais intensamente:

$$3\ CaO.2SiO_2\ .\ Aq + MgSO_4\ .\ 7H_2O = CaSO_4\ .\ 2H_2O + Mg\ (OH)_2 + SiO_2\ .\ Aq$$

$$2\ (3\ CaO.Al_2O_3\ .\ Aq) + 3\ (MgSO_4\ .\ 7H_2O) = 3\ CaO.Al_2O_3.3\ CaSO_4\ .\ 31H_2O + 3\ Mg\ (OH)_2 + Al + (OH)_3 + Aq$$

Todavia, neste caso, o sulfoaluminato de cálcio em presença duma solução de sulfato de magnésio torna-se instável, e o equilíbrio da reacção é contìnuamente desfeito pela sua acção sobre o hidróxido de cálcio resultante da decomposição deste sulfoaluminato:

$$3\ CaO.Al_2O_3\ .\ 3\ CaSO_4\ .\ 31\ H_2O \rightleftarrows \underline{3\ Ca(OH)_2} + 3(CaSO_4\ 2H_2O) + Al\ (OH)\ 3 +_{Aq} + MgSO_4\ .\ 7H_2O = 3\ Mg\ (OH)_2 + 3\ CaSO_4\ .\ 2\ H_2O +_{Aq}$$

decomposição esta que se explica pelo facto de o pH da solução saturada de $Mg(OH)_2$ ser inferior ao pH requerido para o equilíbrio do sulfoaluminato.

De igual modo a decomposição dos silicatos de cálcio é uma consequência do mais fraco pH duma solu-

ção saturada de hidróxido de magnésio (pH ≃ 10,5) em relação ao pH = 12,4 da solução saturada de hidróxido do cálcio que mantém a estabilidae alcalina do betão [1].

(Nota: no caso da acção da água salgada o mecanismo químico da actuação do sulfato de magnésio sobre os aluminatos do cimento hidratado não se efectua como anteriormente se indicou, porque em presença duma solução de cloreto de sódio (≃ 3%) o aluminato tricálcico se decompõe em bicálcico que permanece estável; ou então combina-se com o NaCl, sob a forma de cloroaluminato de cálcio, se o concentração de sal for superior à indicada, o que parece ser o caso do betão imerso na água do mar).

— *Acção dos oxidrilos e carboxilos:* Os produtos orgânicos portadores de oxidrilos ou de carboxilos — tais como a glucose, sacarose, fenóis, ácidos gordos, etc. — actuam fàcilmente sobre o hidróxido de cálcio resultante da hidratação do cimento formando os correspondentes derivados orgânicos do cálcio (alcolatos, sacaratos, fenolatos, gliceratos, sais de cálcio orgânicos, etc.). Na sua forma mais geral estas reacções com os produtos orgânicos, hidroxi ou carboxilados, pode esquematizar-se:

$$2\ R - OH + Ca\ (OH)_2 \quad \begin{matrix} R - O \\ R - O \end{matrix} \cdot Ca + 2\ H_2O$$

$$2\ R - COOH + Ca\ (OH)_2 \quad \begin{matrix} R - CO.O \\ R - CO.O \end{matrix} \cdot Ca + 2\ H_2O$$

Tanto os ensaios laboratoriais como a prática têm demonstrado que a maior parte dos produtos orgânicos, químicos ou alimentares, não tem uma acção muito corrosiva sobre o betão. No entanto há certos ácidos gordos de óleos vegetais, por exemplo, que em condições favoráveis podem desagregar o betão normal, e tanto mais intensamente quanto mais oxigenados ou insaturados forem. Parece que certos grãos que germinam em terrenos húmidos contêm ácidos orgânicos que podem destruir os melhores betões, pelo que, possivelmente, afectarão também os próprios silicatos e/ou aluminatos hidratados do ligante hidrálico [2].

Ainda no que respeita aos mecanismos gerais de ataque químico do betão não devem deixar de referir-se certos outros processos de corrosão que podem conduzir a expansão, perda de resistência, ou desagregação das estruturas de betão; é o caso, por exemplo, do ataque e destruição do aço das armaduras por agentes químicos e biológicos que penetram no interior do betão; ou o ataque dos agregados de natureza calcária por acção dos ácidos; ou ainda as reacções entre certos agregados vitrosos e os alcalis do cimento, etc., mecanismos estes que são porém pouco significativos para o caso que mais nos ocupa agora.

3 — O ATAQUE DO CIMENTO POR PRODUTOS DE USO INDUSTRIAL

Como seria de esperar, a estabilidade química relativamente fraca do betão de cimento portland em muitos meios agressivos tem sido a causa motora de muito trabalho de investigação na procura de cimentos especiais quimicamente mais resistentes para certos fins. Por outro lado, dirigiu-se também a atenção para a selecção dos agregados, dosagem e aplicação do betão em obra, utilização de aditivos convenientes para melhorar as características de fluidez, endurecimento, capacidade e impermeabilidade do betão, etc. Pelo que respeita aos cimentos portland especiais há muito que se estabeleceram normas quase internacionais que, como se sabe, regulam, qualitativa e quantitativamente, o teor dos compostos integrantes do clínquer para determinadas aplicações do cimento em meios agressivos específicos — cimentos portland de alta resistência inicial, para resistência aos sulfatos, de baixo calor de hidratação, cimentos aluminosos, cimentos portland pozolânicos, etc.

No que respeita ao assunto que agora nos interessa, um dos primeiros estudos experimentais, na Europa, sobre a decomposição dos cimentos por produtos de uso industrial foi publicado por G. Baire, e nele se salientou a vantagem de utilizar o cimento pozolânico, em lugar do cimento portland normal [3]. Neste estudo o autor conclui «que o cimento pozolânico («ciment à la gaise), mesmo em caso de decomposição, apresenta sempre uma resistência aos produtos químicos apreciàvelmente superior ao cimento portland normal». O tempo de conservação ao ar, entre a amassadura e a imersão no reagente, tem grande influência no ataque, naturalmente para igual concentração das soluções agressivas. Os produtos ensaiados foram agrupados em três categorias, de acordo com a sua acção química sobre os dois tipos de cimento nas condições do ensaio (cubos de argamassa plástica a 1:3 imersos nos líquidos até metade da altura):

(a) Os que atacam apreciàvelmente as duas espécies de cimentos: óleo de linhaça — óleo animal de bovinos — cloreto de amónio — sulfato de amónio — sulfato de ferro (ataque fraco) — cloreto de magnésio em solução concentrada;

(b) Os que atacam o cimento portland mas não o cimento pozolânico: açúcar — cloreto e hipoclorito de cálcio (cloreto comercial) — glicerina — nitrato de amónio — sulfato de cobre — nitrato de sódio — cloreto de cálcio — cloreto de magnésio — sulfato de magnésio (mesmo em solução fraca) — sabão — hipossulfito de sódio — sulfito de sódio — bicromato de potássio;

(c) Os que não atacam apreciàvelmente nenhum dos cimentos nas condições do ensaio: óleos minerais — óleo de rícino — petróleo, benzol, e hidrocarbonetos em geral — álcool — soda cáustica não muito concentrada — ácidos orgânicos em solução diluída (oxálico, cítrico, tartárico, tânico) — glucose — alúmen de potássio — sulfatos de sódio e de zinco — carbonatos alcalinos — sulfidrato de amónio — água de cloro — alcatrão e «mazout» — bissulfito de sódio.

Já se disse anteriormente que um dos mecanismos de ataque do betão pelos produtos com ele em contacto pode ser desencadeado pela acção do elemento nocivo sobre a cal do cimento, a qual se desloca fàcilmente por iões tais como $SO_4^{=}$, Cl^-, OH^-, COOH, etc. Como

se sabe, no cimento pozolânico, esta cal (hidróxido de cálcio) está em proporção bastante mais fraca e «bloqueada» pela sua combinação com a sílica solúvel da pozolana activa. Logo, como é natural, o betão com cimento pozolânico é mais estável ou menos vulnerável a este tipo de corrosão química.

4 — PROTECÇÃO DOS DEPÓSITOS DE BETÃO. REVESTIMENTOS

Para se evitar, ou atenuar, a corrosão química do betão, vários meios têm sido propostos e são praticados, desde o tratamento superficial com indutos silicatados (silicato de sódio, silicato de etilo, fluossilicatos de sódio, magnésio e zinco, etc.) ao uso de películas delgadas de tintas e vernizes mais quìmicamente resistentes, até aos revestimentos com barreiras mais espessas de produtos cerâmicos e argamassas cimento/resina, ou com folheados de materais pláticos e metálicos. Porém, antes de se pensar em escolher o processo de revestimento mais conveniente em dado caso prático, é importante ter a certeza de que o betão precisa realmente de ser protegido. Há, como vimos, muitas substâncias que são inertes para com o betão, ou não o atacam apreciàvelmente, entre as quais se contam, como vimos, a maior parte dos carbonetos e nitratos, alguns cloretos e fluoretos e os silicatos; as soluções alcalinas fracas; os produtos derivados do petróleo desde que isentos de aditivos acídicos; e alguns destilados do alcatrão de carvão. Basta uma fabricação cuidada do betão para conseguir boas condições de armazenagem — qualidade e dosagem do cimento, granulometria conveniente e boa estabilidade dos agregados, uso de certos aditivos melhorantes do betão, compactação e tratamento adequado após a colocação em obra, etc. Há outros casos em que a agressividade do produtos para com o betão é relativamente diminuta e será suficiente uma simples aplicação de fluossilicatos para penetrarem através do betão e se combinarem com alguma cal livre, formando fluossilicatos de cálcio insolúveis. Portanto, a primeira condição para escolher um revestimento do betão é que seja adequado à resistência química necessária na exposição requerida. Aliás, além da natureza química do produto a armazenar outros factores podem determinar a agressividade para com o betão: a temperatura, a pressão, as variações ciclícas de humidade e molhagem, assim como, evidentemente, a já mencionada qualidade e colocação do betão em obra.

O grau de protecção dos depósitos, ou de quaisquer outras estruturas em betão, aconselhável numa dada circunstância, dependerá assim principalmente do seguinte:

- Natureza do produto ou agente químico.
- Temperatura, concentração e pressão.
- Volume do produto por unidade de superfície do betão.
- Exposição contínua ou intermitente.
- Características do betão fabricado e posto em obra.

Os dados bibliográficos mais recentes sobre a protecção do betão contra ataque químico por meio de revestimentos orgânicos, e de outros materiais resistentes à corrosão, foram publicados pelo «ACI Commitee 515» sob a forma de manual, em Dezembro de 1966, pelo «Jornal of the American Concrete Institut» [4]. Nele se referem os diferentes métodos para a protecção anticorrosiva do betão e as espécies de revestimentos mais adequados à sua defesa contra a acção de cada produto ou reagente químico. Salienta-se, especialmente, a tabela final deste Manual-Guia na qual se indica, para cada produto ou reagente químico, o efeito que provoca sobre o betão normal e os respectivos tratamentos superficiais ou barreiras espessas mais aconselháveis em cada caso.

Os diferentes materiais e métodos para proteger o betão são indicados resumidamente, como segue.

4.1 — *Tratamentos superficiais com películas inorgânicas silicatadas*

Esta técnica clássica de tratamento superficial do betão com indutos ou soluções de silicato de sódio ou de fluossilicatos de sódio, zinco, magnésio e alumínio, é um tanto eficaz, e pode prestar bons serviços em certos casos de menos responsabilidade em que não haja agressividade acentuada do produto para com o betão nem para com a própria película silicatada. O tratamento tem como principal efeito aumentar a dureza e impermeabilidade das paredes do betão devido à reacção entre os compostos de cálcio solúveis do cimento hidratado (principalmente do hidróxido de cálcio) e a sua transformação em silicatos ou fluossilicatos de cálcio insolúveis. Para melhorar o efeito destes produtos sobre o betão convém, portanto, que penetrem nele o mais profundamente possível para reagirem com a cal através duma camada espessa de betão, e não formarem simplesmente uma película superficial que venha a destacar-se ou a fender fàcilmente e ponha o betão a descoberto [5]. Por isso, a primeira camada deve dar-se muito diluída para não fechar completamente os poros e capilares do betão, e as camadas subsequentes progressivamente mais concentradas. Estas soluções de silicato de sódio, ou de fluossilicatos de magnésio e zinco, não devem ser aplicadas ao betão muito fresco. Recomenda-se cerca de 28 dias de idade, e a aplicação de 2 a 3 camadas (0,120 kg por litro, de fluossilicato, para a 1.ª demão e cerca de 0,25 kg por litro para a camada final).

O chamado «processo Ocrate» consiste no tratamento do betão pré-moldado, com tetrafluoreto de silício gasoso (F_4Si), numa camâra de vácuo na qual é introduzido o gás sob pressão. Nestas condições parece que o F_4Si penetra mais profundamente no betão e o torna química e bacteriològicamente resistente. Aliás, os fluossilicatos alcalinos e alcalino-terrosos são também bons insecticidas, o que pode ser benéfico em certos casos tal como na armazenagem de cereais e produtos análogos. Mas nunca se deve usar, nestes casos de contacto com produtos alimentares, o fluossilicato de chumbo porque é tóxico; o mais indicado, para este fim, será o fluossilicato de alumínio ou de sódio. Como já se disse, reduzem apreciàvelmente a penetração e absorção de

água através do betão mas, no entanto, são pouco eficientes contra a penetração de líquidos leves tais como as gasolinas e solventes análogos. O citado manual da ACI aconselha a sua utilização no tratamento superficial do betão em contacto com os seguintes materais e produtos químicos:

— Ácido acético (10%) — Sulfato de alumínio — Cloreto de amónio — Gases de escape de automóveis (N, O, CO_2, NO_2, SO_2, O_3, H_2O, vapor, hidrocarbonetos não queimados, etc.) — Hidróxido de bário — Gordura animal de bovinos — Benzeno — Hidróxido de cálcio — Nitrato de cálcio — Carbazol — Anidrido carbónico e óxido de carbono — Óleo de rícino — Criseno — Óleos de alcatrão de carvão — Óleo de algodão — Creosote — Cresol — Cumeno — Destilados de lavandaria — Cloretos e sulfatos de ferro — Óleos de peixe — Sumos de frutos — Glucoses — Glicerina — Ácido húmico — Ácido sulfídrico— lodo — Ácido láctico — Soluções de refinação do chumbo — Óleo de lenhite — Óleo de linhaça — Óleos de lubrificação — Cloreto e sulfato de magnésio (não muito concentrados) — Sulfato de manganês — Estrumes — Mosto em fermentação — Cloreto mercuroso e mercúrico — Refugo de água de minas — Óleo mineral — Terebentina e «white spirit» — Melaços — Óleo de mostarda — Sulfato de níquel — Ácido oleico — Azeite — Parafina — Fenol e fenantreno — Ácido fosfórico — Óleo de papoila — Sulfato de alumínio e potássio — Dicromato de potássio — Sulfato e persulfato de potássio — Óleo de colza — Água do mar — Forragens — Sais de sódio (excepto o hidróxido, cianeto, hipoclorito, nitrato e monofosfato) — Óleo de soja — Açúcar — Resíduos do sulfito — Óleo de sebo — Ácido tânico e resíduos tanantes — Tabaco — Óleo de madeira da china — Óleo de noz — Óleo de baleia — Xileno — Cloreto e sulfato de zinco.

Estes tratamentos superficiais do betão com produtos fluossilicatados previnem bastante o ataque pelos produtos citados; aliás, como seria de esperar, todos eles de agressividade pouco acentuada para com o cimento hidratado do betão. Por outro lado, podem ser usados com vantagem na preparação prévia da superfície do betão para aplicação de certas tintas convencionais. Mas esta técnica de pintura está já um tanto ultrapassada pois, como veremos a seguir, existem hoje no mercado produtos de pintura, ou similares, que se podem aplicar directamente sobre o betão, esteja ele como estiver, sendo apenas aconselhável alisar a superfície a revestir.

4.2 — *Revestimentos orgânicos (tintas e vernizes)*

As tintas e vernizes usadas sobre o betão para evitar o seu ataque químico serão, evidentemente, as de características antialcalinas, e capazes de resistir à acção química do agente agressivo com que vão ficar em contacto em cada caso específico. Realmente, dispõe-se de várias soluções possíveis consoante a importância e a qualidade do problema a resolver — água potável ou não, produtos alimentares sólidos ou líquidos, ácidos fortes ou fracos, solventes hidrocarbonados, produtos químicos diversos, etc. Estas soluções podem ir desde os clássicos revestimentos termoplásticos com tintas antialcalinas e antiácidas do tipo betuminoso ou baseadas em borracha clorada, até às pinturas aquosas do tipo vinílico e acrílico, ou aos revestimentos especiais do género uretano, poliester e epoxílico de endurecimento por catalisação a frio (geralmente a dois componentes separados). Na protecção de depósitos de betão para armazenar solventes orgânicos, por exemplo, um dos sistemas de pintura que se revelou mais eficaz foi baseado em copolímeros de cloreto de vinilideno e nitrilo acrílico, aplicado sobre uma demão de primário de borracha polissulfureto. A dispersão aquosa dos dois produtos dá excelentes resultados e elimina o possível transtorno de certos solventes voláveis das tintas quando se aplicam em locais de pouco arejamento; mas, em contrapartida, esta dispersão aquosa parece ser relativamente pouco estável (cerca de 2 meses) [5]. Também o problema da protecção, por meio de pintura, dos depó titos de betão para armazenagem de vinhos e produtos similares é particularmente delicado devido a ser difícil garantir a absoluta inoquidade dos produtos, que não podem comunicar cheiro ou sabor de qualquer espécie ao conteúdo. Quase todas as pinturas usuais devem ser postas de parte, justamente porque transmitem mau gosto ao vinho [6]. O que mais se recomenda, neste género de protecção, parece ser a pintura com emulsões aquosas de copolímeros vinílicos (que devem deixar-se endurecer completamente antes de encher os reservatórios) ou então as pinturas mais recentes do tipo epoxílico. Aliás estes revestimento orgânicos baseados em resinas de epoxilina catalisadas a frio, modificadas ou não com pez de alcatrão ou com polissulfuretos, são dos mais quìmicamente resistentes, e por isso dos mais adequados à generalidade dos agentes agressivos para o betão, incluindo solventes orgânicos. Embora estas tintas já possam, como se sabe ser preparadas e fornecidas em um só componente pronto a usar (pré-polímeros bloqueados), são ainda mais vulgarmente comercializadas sob a forma de dois componentes separados para se misturarem na altura da aplicação. Como se sabe, há diversos compostos que se utilizam como catalisadores do endurecimento destas resinas, a maior parte dos quais são compostos aminados (poliaminas e poliamidas) que podem apresentar certa toxicidade. Sempre que se trate de revestir depósitos de betão para armazenagem de produtos de natureza alimentar é indispensável ponderar este problema, e, de qualquer modo, proceder sempre ao tratamento da película com vapor de água; primeiro por uma questão de prudência contra qualquer eventual toxicidade transmissível pelo catalisador aminado, e em segundo lugar porque o endurecimento é beneficiado, adquirindo a película melhores qualidades de resistência em face do betão e do produto a armazenar. As indicações dos fabricantes ou fornecedores destes revestimentos baseados em resinas de epoxilina (tintas e vernizes «epoxy»), que devem ser seguidas criteriosamente, proclamam a sua assinalável resistência química tanto à água como a soluções salinas diversas e a ácidos e bases não muito concentrados. Igualmente resistem à acção de óleos e gorduras vegetais e animais, à maioria dos solventes e carburantes, etc.

A sua aderência directa ao betão, e a outros materiais baseados em ligantes hidráulicos, é excepcionalmente boa, desde que se respeitem as indicações do fabricante no que se refere a condições de aplicação. Geralmente a vida útil depois de se juntarem os dois componentes «pot life» anda à volta de 15 a 20 horas. O tempo de secagem ao tacto (fora de poeiras) é cerca de 1 hora e o intervalo para aplicar segunda demão deve ser de pelo menos 24 horas. O endurecimento completo faz-se em 7 a 10 dias, consoante as condições ambientes, mas para serviço debaixo de água convém esperar até cerca de 15 dias. A película resiste bem a temperaturas de 80°C em calor seco, mas em calor húmido não aguenta muito tempo a esta temperatura. A aplicação do revestimento deve fazer-se fora da acção directa do sol e da chuva, de preferência durante as primeiras horas da manhã ou ao fim da tarde. Como se sabe a tinta contém solventes voláteis e inflamáveis, por isso deve trabalhar-se em locais bem arejados, ou então os operários devem munir-se das respectivas máscaras de protecção. Para serviço em futuro contacto com água potável ou qualquer produto de natureza alimentar aconselha-se sempre medidas especiais para o endurecimento rápido e total eliminação de possível toxicidade, tal como o tratamento da película seca pelo vapor de água, já antes mencionado, ou qualquer outro que seja eficaz. Convém também prolongar a entrada em serviço efectivo até cerca de 4 semanas após a aplicação da tinta.

(*Nota:* as características indicadas dizem respeito à pintura «epoxy» a dois componentes separados, da marca «Colmasol SIKA», mas são também as geralmente indicadas para outras marcas de tintas do mesmo tipo. Convém sempre, no entanto, que o utilizador se informe junto dos fabricantes ou fornecedores, não só para estas tintas como para outras de tipo especial).

Referem-se aqui, mais especialmente, as pinturas do betão com tintas baseadas em resinas de epoxilina porque parece ser este actualmente um dos tipos de tintas mais indicados, e de utilização mais geral e adaptada ao caso da armazenagem de produtos químicos e alimentares que agora mais directamente nos ocupa. No entanto, deve acentuar-se que haverá muitos casos de menor responsabilidade em que outros sistemas de pintura com as tintas usuais a solvente aquoso — tais como as emulsões betuminosas, vinílicas e acrílicas, e estireno — butadieno, ou com as tintas a solvente orgânico baseadas no breu de alcatrão, em resinas fenólicas, em borracha clorada, em polietileno, em silicones, ou noutros polímeros de tipo termoplástico, quer simples quer modificados, serão perfeitamente adaptados e econòmicamente mais favoráveis. É evidente que, como já se disse, tudo depende das circunstâncias específicas do caso prático a resolver e em função da agressividade respectiva.

Como indicação sumária apontam-se a seguir algumas circunstâncias, embora relativamente poucas, em que não é viável, ou pelo menos não é segura, a protecção do betão contra a corrosão por meio do revestimento com qualquer espécie de películas orgânicas delgadas (Vid. «ACI Guide for the protection of concrete against chemical attack» [4]:

— Acetona — Ácido crómico 50%, Ácido nítrico, 40% — Ácido fluorídrico, 75% — Ácido sulfúrico conc. — Adubos — Dinitrofenol — Sulfureto e tetracloreto de carbono — Metiletilcetona e metilisobutilcetona — Tricloroetileno — Óleos de alcatrão de carvão — Gases quentes — Extractos fermentados de frutos, vegetais e cereais — Sulfato de zinco.

4.3 — *Revestimentos cerâmicos e de vidro. Argamassas químico-resistentes*

Os tijolos especiais e os azulejos cerâmicos ou de vidro são, de longa data, usados no revetimento do betão contra o ataque químico, quando seja necessário formar uma barreira bastante mais espessa do que as películas superficiais orgânicas e inorgânicas. Alguns tipos destes produtos cerâmicos são especialmente fabricados para o efeito, e a ASTM C-279 especifica dois destes tipos para usar em função da absorção e do choque térmico. Na actualidade, a utilização dos revestimentos cerâmicos do betão tem progredido acentuadamente devido ao desenvolvimento de argamassas para assentamento do material que possuem melhores características de resistência ao ataque pelos agentes agressivos do que as normais argamassas hidráulicas. Por outro lado, o problema do isolamento das juntas, muito importante na maior parte dos casos, tem também melhorado consideràvelmente com o aparecimento no mercado dos novos elastómeros e polímeros sintéticos para preparação dos tapa-juntas e a sua fácil aplicação com «seringa» [7, 11].

Os principais tipos de argamassas colantes hoje usadas nas alvenarias químico-resistentes são os seguintes: (a) as argamassas de enxofre plastificado com polissulfuretos que são geralmente apresentadas na forma de lingotes e aplicadas por fusão a quente; (b) as argamassas de silicato, há muito usadas em barreiras protectoras químico-resistentes, as quais consistem numa solução do silicato de sódio e «filler» misturado com um agente endurecedor ácido que precipita a sílica-gel quando se junta ao silicato (geralmente trata-se de um sílico-fluoreto); (c) as argamassas com resinas fenólicas modificadas e de furano, adicionadas de «fillers» diversos e endurecidos com catalisador ácido; (d) as argamassas de resinas poliester insaturadas, adicionadas de estireno e catalisadas com um peróxido na altura da aplicação; (e) as recentes argamassas químico-resistentes constituídas por resinas de epoxilina líquidas, misturadas com um «filler» e endurecidas com aminas alifáticas ou, mais frequentemente, com poliamidas. Estas argamassas de resinas «epoxy» têm propriedades físicas e mecânicas excelentes, boa resistência química aos ácidos e alcalis, e podem ser preparadas formulações especiais para resistirem aos solventes e ao calor [8].

Outros materiais são também usados como argamassas quìmicamente resistentes em casos especiais. Pode dizer-se que qualquer resina sintética na forma líquida, ou que possa ser dissolvida num solvente usual, pode servir de base a uma argamassa química. Como

se sabe, os materiais betuminosos, adicionados ou não de inertes, podem usar-se como argamassas resistentes aos ácidos e aos alcalis para serviço a baixa temperatura, aplicados como «mastic», ou por fusão a quente, ou ainda como folhas que podem conter ou não um elastómetro. Também, em muitas circunstâncias, a simples argamassa de cimento pode ser mais conveniente, e mais barata, que as argamassas de enxofre, de silicato, ou de resinas sintéticas, tal como no caso de serviço em condições alcalinas moderadas que não afectam o ligante hidráulico.

A prática do assentamento dos tijolos e azulejos para revestimentos cerâmicos sobre o betão com argamassas químico-resistentes é recomendada nas normas da American Society of Testing Materials, especialmente as seguintes:

ASTM C836 — Use of sulfur-type chemical-resistant mortars.
ASTM C397 — Use of chemically setting silicate-type chemical-resistant mortars.
ASTM C398 — Use of hidraulic cement mortars in chemical resistante masonry.
ASTM C399 — Use of resin-type chemical-resistant mortars.

4.4 — *Revestimento do betão com materiais folheados*

O revestimento das paredes de betão com materiais folheados, quìmicamente resistentes, adquiriu maior versatilidade pelo uso de novos tipos de colas sintéticas capazes de colar o betão a não importa que tipo de material — borracha, plástico, madeira, metais, e ao próprio betão [9,10]. Contudo, a cola e a folha devem ser convenientemente escolhidas no que respeita aos líquidos a que possam ser expotas conjuntamente. É bastante importante evitar qualquer combinação que possa conduzir à difusão do solvente através da folha e à consequente solvatação da película de cola.

Os materais usados em forma de folhas para proteger o betão contra ataque químico são as borrachas naturais e sintéticas, tais como o neopreno, cloreto de polivinilideno-nitrilo acrílico, borracha butilo, polissulfureto, ou borrachas de polietileno clorossulfonado. No entanto o elastómero ainda mais usado parece ser a borracha natural, em folhas com a espessura desde 3 mm a 12,7 mm (1/8" a 1/2"). A folha é normalmente vulcanizada com vapor a alta pressão ou com água quente. As folhas de borracha de neopreno protegem bem o betão contra a maior parte dos ácidos, excepto o ácido clorídrico, e têm uma resistência considerável aos solventes alifáticos. Para resistência a solventes é também muito útil a borracha de polissulfureto. A borracha de nitrilo e o polisobutileno encontram a sua principal aplicação na protecção do betão contra oxiácidos de concentrações moderadas; quanto à folha de borracha butilo possui excelente resistência ao ozono ou à difusão de gases. O polietileno clorossulfonado é largamente usado mas como revestimento de cobertura.

No que respeita aos folheados de plástico, geralmente reforçados com fibras de vidro, os mais usados para revestir o betão são as folhas de poliester, de cloreto de polivinilo e polivinilideno, os folheados de resinas epoxílicas, e os plásticos fluorcarbonados (tetraclorofluoretileno e triclorofluoretileno). Estes últimos são resistentes a quase todos os produtos químicos, excepto metais alcalinos e fluor, aguentando mesmo a acção do ácido nítrico concentrado a temperaturas de cerca de 205°C (400°F). Mas o seu uso como revestimento protector do betão é um tanto limitado pela vulnerabilidade das colas requeridas para a sua colagem.

Quanto a folheados metálicos o mais usado é a folha de chumbo resistente à corrosão (99,90% Pb; 0,04 a 0,08% Cu; 0,002 a 0,20 Ag, menos que 0,005% Bi) que funde a cerca de 326°C e tem um peso específico de 11,3. As folhas de chumbo do comércio têm a espessura de 0,4 mm até 6,3 mm (1/64" a 1/4") e dimensões superiores a 243 cm × 609 cm (8 × 20 ft) para minimizar o número de juntas sem que, no entanto, se tornem muito difíceis de manobrar.

Na bibliografia consultada não se nos deparou qualquer referência sobre a possível utilização de folheados de madeira e seus derivados no revestimento de depósitos ou outras estruturas de betão contra a agressividade química. É certo que a madeira é um produto relativamente poroso e que a sua utilização em folheados delgados não parece muito aceitável para servir de revestimento anticorrosivo do betão, tanto mais que os folheados de plástico são pràticamente inertes e impermeáveis. No entanto há certos aglomerados de madeira que se podem tornar também pràticamente impermeáveis — tal como o «Platex» nacional, por exemplo — e que são comercializados, como se sabe, em folhas de várias espessuras e dimensões. À primeira vista parece um material susceptível de substituir o revestimento do betão com folhas de plástico, nos casos práticos em que este método de protecção seja aconselhável, e com apreciável vantagem económica. A sua colagem ao betão será até mais fácil que a do plástico; e quanto à resistência a produtos químicos e alimentares, talvez mesmo a produtos em fermentação, parece um assunto que merece ser investigado experimentalmente. Tudo leva a crer que o referido aglomerado de madeira, ou outros do mesmo género, possa prestar bons serviços no revestimento de recipientes de betão para armazenar produtos alimentares em geral. O interesse será ainda maior caso a sua resistência se amplie aos produtos fermentados visto ser um dos casos em que se torna mais difícil encontrar processo económico e adequado de proteger as estruturas de betão por meio de revestimento.

5 — RESUMO E CONCLUSÃO

Devido ao uso cada vez maior do betão de cimento portland tanto no domínio das obras públicas como no das técnicas e operações industriais, incluindo a armazenagem de pordutos químicos e alimentares os mai diversos, estão contìnuamente surgindo novos problemas relativos ao seu ataque químico, ao mesmo tempo que vão aparecendo no mercado novos produtos para a sua protecção, cuja adaptabilidade a dadas condições de corrosão deve ser antecipadamente confirmada em cada caso prático específico.

Nos capítulos 2 e 3 do presente trabalho bibliográfico, fazem-se algumas considerações gerais sobre o ataque químico do cimento por produtos de uso industrial; e no capítulo 4 afloram-se os processsos mais viáveis de proteger as superfícies de betão por meio de revestimentos anticorrosivos, a saber:

(1) Tratamentos superfíciais com produtos inorgânicos siliciosos, especialmente silicatos e fluossilicatos de sódio, zinco, magnésio, e produtos análogos.

(2) Revestimentos com películas de tintas e vernizes convencionais e especiais, particularmente as pinturas com produtos «epoxy» de endurecimento a frio.

(3) Revestimento com uma barreira mais espessa de produtos cerâmicos ou de vidro — tijolos, azulejos, etc. — e com argamassas especiais químico-resistentes.

(4) Revestimento com folhas de plástico ou de metal (folhas de chumbo) coladas ao betão; ou talvez, em casos especiais, com folheados de madeira aglomerada que tenham sido prèviamente tratados para se tornarem práticamente impermeáveis. A este respeito parece aconselhável um estudo experimental sobre a resistência química dos aglomerados de madeira aplicados como revestimento do betão, em especial na armazenagem de produtos químicos e alimentares, incluindo os produtos em fermentação.

A decisão do método ou métodos mais aconselháveis deve ser ponderada, para cada caso, em face da natureza química do produto a armazenar ou em contacto com as paredes do betão; da temperatura, pressão e concentração desse produto; do volume por unidade de superfície em contacto; e da sua acção continuada ou intermitente. Certos produtos não atacam sensìvelmente o betão e a sua protecção torna-se desnecessária se ele for devidamente fabricado e posto em obra. Noutros casos a agressividade para o betão é relativamente pequena, de modo que bastará um tratamento da superfície com um produto inorgânico endurecedor do cimento, geralmente um fluossilicato, seguido ou não duma pintura adequada às circunstâncias. Porém, no caso de agressividade acentuada dos produtos para com o betão é indispensável a sua protecção com uma película de pintura de tipo especial — mais geralmente epoxílica de endurecimento por catalisação a frio e tratada ou não pelo vapor. Ou então com uma barreira, mais espessa e impermeável, de produtos cerâmicos assentes em argamassas resinosas químico-resistentes, ou com folheados metálicos e de plástico convenientemente colados ao betão. Em qualquer dos casos é indispensável uma conveniente vedação com tapa-juntas resistentes ao meio agressivo. Em circunstâncias especiais — como seja, por exemplo, a armazenagem de produtos químicos alimentares — é evidente que tem de se entrar em conta com a possível alteração que esses produtos possam vir a sofrer no seu aspecto, gosto ou cor; além do problema, essencial, da possível formação de toxicidade em face do betão e da película ou barreira protectora.

Os dois pontos fracos do betão no ataque por agentes agressivos são o hidróxido de cálcio libertado na hidratação do cimento — e que torna o meio francamente alcalino, no qual os silicatos e aluminatos de cálcio se estabilizam por cristalização — e, por sua vez também a fraca resistência química destes componentes hidratados e cristalinos que constituem o betão já endurecido. Portanto, independentemente da protecção que haja a fazer aos depósitos e outras estruturas de betão, por algum dos métodos de revestimento antes referidos, qualquer processo ou meio técnico no fabrico e na colocação do betão em obra que tenda a impedir uma ou outra destas causas da sua fragilidade química será benefício certo para a estabilidade da estrutura, em qualquer circunstância ou meio ambiente em que tenha de prestar serviço. Especialmente quando se trate de contacto com líquidos leves que penetrem fàcilmente através da superfície do betão, a agressividade será sempre mais reduzida, para iguais circunstâncias, se o betão for: (a) bem doseado e constituído por agregados quìmicamente estáveis com a granulometria adequada a uma boa compacidade; (b) não se expandir ou contrair, além do normal, para que não se formem fissuras ou fendas, durante o endurecimento, por onde possa penetrar mais fàcilmente o líquido corrosivo; (c) for convenientemente posto em obra e devidamente cuidado no período a seguir à sua aplicação; (d) e, finalmente, lançando mão dos aditivos usuais aconselháveis para regularizar a presa e endurecimento do cimento, e que protejam, ou fixem, o hidróxido de cálcio tanto no interior como à superfície do betão.

Para definir e estabelecer o processo mais adequado de revestir o betão de cimento portland em face de cada produto industrial ou de natureza alimentar, aconselha-se, como ponto de partida, a consulta do livro «Guide for the Protection of Concrete Against Chemical Attack by Means of Coatings and Other Corrosion — Resistant Materials», publicado pelo ACI Committee 515, com especial referência à sua tabela final e ao capítulo de precauções e aplicação.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

[1] — M. J. JASPERS — Introduction à l'étude des ciments spéciaux. La Constitution Chimique du Ciment Portland et le Développement de ses propriétes techniques. Rev. des Mater. de Construction et des Trav. Publics, n.° 334, Julho (1937).

[2] — W. FREISE — Concr. Constr. Eng., Junho (1932 Cit. da RMC n.° 297, Junho (1934).

[3] — G. BAIRE — Sur la décomposition des ciments par divers produits d'usage industriel. Rev. des Mater. de Construct. et des Trav. Publics, n.° 317, Fevereiro (1936) e n.° 334, Julho (1937).

[4] — Guide for the Protection of Concret Against Chemical Attack by Means of Coatings and Other Corrosion — Resistant Materials. Reported by ACI Committee 515. December 1966.

[5] — J. L. RABATÉ — Peintures et vernis pour revêtements de reservoirs. Travaux de Peintures, 13, n.° 11, 1958.

[6] — Travaux de Peintures, 11, n.° 2, Fev. 1956. Consultations Techniques.

[7] — Construction Sealants and Adhesives. John Philip Cook.
[8] — Coatings for Concrete — W. H. Kuennig, ACI comm. 115. Ob. Cit.
[9] — Handbook of Adhesives. Skeist. Reinhold Publ. Corp-Chapman & Hall Ltde. (London).
[10] — Concise Guide to Structural Adhesives, W. A. Gutmann. Reinhold Publ. Corp. — Chapmann Hall, Ltde. (London).
[11] — Joint Sealants, Paint and Pipe. Highway Research RECORD, n.º 320 (1970).

FEIRAS, CONFERÊNCIAS, EXPOSIÇÕES E CURSOS NO MUNDO

OBJECTIVO E PROGRAMA	LOCAL, DATAS, ORGANIZAÇÃO INFORMAÇÕES
Congresso Int. sobre o emprego dos computadores electrónicos em Química Industrial	Paris, 24 - 28 Abril - 72 Soc. de Chimie Industrielle 8º, Route de Saint-Cloude, 92, Rueil-Malmaison, França
Feira de Hannover	Hannover, 26 Abril — 4 Maio - 73 Cam. de Com. Luso Alemã
Simpósio sobre materiais termoendurecíveis reforçados	Londres 27 - 4/7 - 5
II Congresso Internacional de Redes Eléctricas de Distribuição (C. I. R. E. D.)	Londres 7 - 10 Maio de 1973
INTERPARCK/73 Salão Internacional de todos os materiais de embalagem	Düsseldorf, 10 - 16 Maio - 73 Câmara de Comércio e Indústria Luso-Alemã Av. Elias Garcia, 123-4.º Telef. 77 81 68 Lisboa-1
FAWEM 2.ª Exposição de Maquinaria e Máquinas Ferramentas	Basileia, 25 Maio - 2 Junho 72
3.º Congresso Mundial «Purificação do Ar»	Düsseldorf, 4 - 8 Junho - 73 Câmara de Comércio Luso-Alemã
ENVITEC — Exposição Internacional para a Protecção à Natureza e respectiva técnica	Düsseldorf, 4 - 9 Junho - 73
2.º Colóquio Nacional da Indústria de Construção	4 - 9/6/73 Inf. Grémio Reg. das Industrias de Construção Civil e Obras Públicas do Sul R. António Enes, 9 - 5.º Lisboa - 1
Conferência Norte - Americana de Escavação Rápida e Construção de Túneis (Patrocinado pelo Inst. Am. de Engenheiros de Minas, Metalurgia e Petróleo)	5 - 7/6/73 Inf. Alexandre Scott AIME 345E, 47 th. St. New York Ny USA 10017
XII Congresso Mundial do Gás	Nice 5 a 9 Junho
II Simpósio Europeu de Estradas de Betão	Berna 13 - 15 Junho 1973 Secrétaire Genéral Second Symposium Européen des Routes em Béton, 2, rue Saint Charles, 75 Paris 15
V Conferência Mundial sobre Engenharia Sísmica	Roma 24 - 29/Junho 1973 Organizada pelo Ministério de Obras Públicas de Itália e a I. A. E. E.

- CORRENTES DE PRECISAO desde 0,25" até 4,50" de passo
- ACIONAMENTOS EM ESTOQUE até 700 HP à 550 RPM
- ACIONAMENTOS PADRONIZADOS até 4250 HP à 300 RPM
- CORRENTES 'NON-LUB' para locais de lubrificação impraticavel
- CORRENTES SIMPLES DE ROLOS EM AÇO INOXIDAVEL para aplicação especializada

monte a transmissão completa utilizando

OS PRODUTOS RENOLD PARA A TRANSMISSÃO DE FORÇA

* ou redutores, corrente transportadora, luva de acoplamento, embreagem, freio, variador de rotação etc.

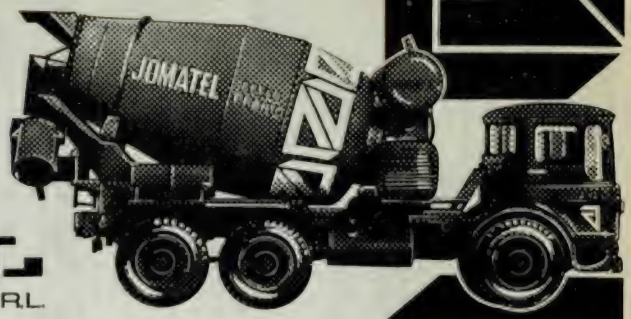
Informações técnicas sobre a linha completa de produtos RENOLD na:

RENOLD LIMITED
SALES DIVISION
MANCHESTER · ENGLAND

RENOLD · HOLROYD · Crofts · CARTER

HARKER SUMNER & CIA.LDA.
38 Rua de Ceuta, 48 PORTO
Apartado No. 162. Tél: 27054 (4 linhas)
14 Largo do Corpo Santo, 18 LISBOA-2
Tél: 324823, 35124.

- Auto-bombas de grande rendimento e alta capacidade elevatória
- Betões de dosagem e de resistência
- Betões ligeiros com Leca
- Pontualidade nos fornecimentos



JOMATEL

EMPRESA DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO, S.A.R.L.

Betão Pronto de alta qualidade

- Leveza e rapidez de execução
- Desempeno perfeito das paredes
- Ausência de rebocos
- Aplicação directa do estuque
- Insonorização e isolamento térmico

Lecabetão

PRÉ-FABRICADOS COM ARGILA EXPANDIDA, S.A.R.L.

LEIRIA LISBOA TEL 537748 SANTAREM

C. D. U. 512.8/9

FORMAS MATRICIAIS NO CÁLCULO DE AFINORES (II)

JOÃO REIS SIMÕES
Eng. Mecânico e Assistente (I. S. T.)

RESUMO

Adaptam-se a algumas operações sobre afinores, as formas matriciais.

SYNOPSIS

Matricial forms are adapted to some operations with afinors.

1 — INTRODUÇÃO

Neste artigo adaptaremos a algumas operações definidas no âmbito do cálculo de afinores, as formas matriciais, dadas as vantagens que advêm das propriedades do cálculo matricial.

Consideraremos os afinores definidos num espaço vectorial topológico ε_n.

2 — PRODUTO DE AFINORES

O produto de dois afinores é um afinor cujas variâncias são as dos afinores factores, sendo as componentes do afinor produto obtidas pelo produto das componentes dos afinores factores, de tal modo que os índices tomam os mesmos valores nas componentes dos afinores factores e na componente do afinor produto

Sejam os afinores

$$ {}_1^{\rho}\Delta^{p}\,|\Delta|^{q}\,{}^{i\ldots r}_{j\ldots s} $$

α vezes contravariante
β vezes covariante
$\alpha+\beta=v_1$

$$ {}_2^{\rho}\Delta^{l}\,|\Delta|^{m}\,{}^{f\ldots t}_{g\ldots u} $$

γ vezes contravariante
δ vezes covariante
$\gamma+\delta=v_2$

O seu produto será o afinor.

$$ {}_1^{\rho}\,{}_2^{\rho}={}_3^{\rho}\Delta^{p+l}\,|\Delta|^{q+m}\,{}^{i\ldots r\ldots\ldots f\ldots t}_{\ldots\ldots j\ldots s\ldots\ldots g\ldots u} $$

$\alpha+\gamma$ vezes contravariante
$\beta+\delta$ vezes covariante
$\alpha+\beta+\gamma+\delta=v_1+v_2=v_3$

O produto de afinores goza das seguintes propriedades:

— associatividade

— existência de um elemento neutro, único, que é o afinor de ordem zero (escalar), em que a sua única componente toma o valor 1.

Em cálculo matricial, as componentes do afinor produto obtêm-se multiplicando directamente as matrizes coluna das componentes dos afinores factores:

$$ {}_1^{\rho}] \otimes [{}_2^{\rho}] = [{}_3^{\rho}] $$

$$ (n^{v1},1) \qquad (n^{v2},1) \qquad (n^{v3},1) $$

3 — TRANSVECÇÃO DE AFINORES

Transvectar dois afinores em relação a dois índices, um de cada afinor, de variância contrária, é somar os produtos dos dois afinores, dando ao par de índices a transvectar todos os valores de 1 a n.

O afinor resultado desta operação tem menos duas variâncias que a soma das variâncias dos afinores factores.

Sem os afinores:

$$ {}_4^{\rho}\Delta^{p}\,|\Delta|^{q}\,{}^{i\ldots u\ldots r}_{\ldots} $$

α vezes variante.

$$ {}_5^{\rho}\Delta^{l}\,|\Delta|^{m}\,{}^{j\ldots s}_{\ldots u} $$

β vezes variante.

A transvecção destes dois afinores em relação ao índice u, dará o afinor:

$$ {}_{4}\overset{i\ldots u\ldots r}{\Delta^{p}|\Delta|^{q}} \qquad {}_{5}\overset{j\ldots\ldots s}{\Delta^{l}|\Delta|^{m}} $$

$$ {}_{6}\overset{\ldots u}{\underset{i\ldots rj\ldots s}{\Delta^{p+l}|\Delta|^{q+m}}} $$

$\alpha + \beta - 2$ vezes variante

Em cálculo matricial, as componentes do afinor resultado da transvecção, obtêm-se pelo produto das matrizes das componentes dos afinores factores:

$$ \left[{}_{4}\overset{i\ldots l\ldots r}{\ldots} \; {}_{4}\overset{i\ldots u\ldots r}{\ldots} \; {}_{4}\overset{i\ldots n\ldots r}{} \right] \begin{bmatrix} {}_{5}\overset{j\ldots\ldots s}{} \\ \ldots l \\ \vdots \\ {}_{4}\overset{j\ldots\ldots s}{} \\ \ldots u \\ \vdots \\ {}_{5}\overset{j\ldots\ldots s}{} \\ \ldots n \end{bmatrix} \quad \left[{}_{6}\overset{\ldots}{} \right] $$

$(n^{\alpha-1}, n) \qquad (n, n^{\beta-1}) \qquad (n^{\alpha-1}, n^{\beta-1})$

em que a arrumação das componentes dos afinores factores é feita dando aos α-1 (β-1) restantes índices os números de α-1 (β-1) algarismos da base n, e colocando-os nas colunas (linha), para cada valor do índice a contrair.

3.1 — *Subiir e baixar indices de um afinor*

Esta operação é um caso particular de transvecção, em que um dos afinores é o tensor fundamental na forma contravariante ou covariante.

$$ {}_{4}\overset{i\ldots u\ldots r}{\Delta^{p}|\Delta|^{q}} \qquad g_{um} = {}_{7}\overset{i\ldots r}{\underset{\ldots\ldots m}{\Delta^{p}|\Delta|^{q}}} $$

e por isomeria obtemos ${}_{8}\overset{i\ldots\ldots r}{\underset{\ldots\ldots m}{\Delta^{p}|\Delta|^{q}}}$

Em cálculo matricial, as componentes do afinor resultado da transvecção, obtêm-se pelo produto das matrizes:

$$ \left[{}_{4}\overset{i\ldots l\ldots r}{\ldots} \; {}_{4}\overset{i\ldots u\ldots r}{\ldots} \; {}_{4}\overset{i\ldots n\ldots r}{} \right] \begin{bmatrix} g_{1m} \\ \vdots \\ g_{um} \\ \vdots \\ g_{nm} \end{bmatrix} = \left[{}_{7}\overset{\ldots}{} \right] $$

$(n^{\alpha-1}, n) \qquad (n,n) \qquad (n^{\alpha-1}, n)$

3.1.1 — *Formas contravariante e covariante de um vector*

Como caso particular, teremos a correspondência entre as formas contravariante e covariante de um vector:

$$ w^{k} \cdot g_{km} = w_{m} $$

$$ w_{m} \cdot g^{mk} = w^{k} $$

Em cálculo matricial, idênticamente, teremos:

$$ w^{1} \ldots w^{k} \ldots w^{n} \begin{bmatrix} g_{1m} \\ \vdots \\ g_{km} \\ \vdots \\ g_{nm} \end{bmatrix} = w_{m} $$

(1,n) (n,n) (1,n)

$$ w_{1} \ldots w_{m} \ldots w_{n} \begin{bmatrix} g^{1k} \\ \vdots \\ g_{mk} \\ \vdots \\ g_{nk} \end{bmatrix} = w^{k} $$

(1,n) (n,n) (1,n)

3.2 — *Produto interno de vectores*

O produto interno de dois vectores é definido, em cálculo de afinores, pela dupla transvecção:

$$ \langle u,v \rangle = g_{mk} \cdot u^{m} \cdot v^{k} $$

Em cálculo matricial, esta operação efectua-se do seguinte modo:

$$ u^{1} \ldots u^{m} \ldots u^{n} \cdot g_{mk} \cdot \begin{bmatrix} v^{1} \\ \vdots \\ v^{k} \\ \vdots \\ v^{n} \end{bmatrix} = a $$

(1,n) (n,n) (n,1) (1,1)

3.3 — *Norma de um vector*

A norma de um vector é definida, em cálculo de afinores, pela dupla transvecção:

$$ \|u\| = g_{mk} \cdot u^{m} \cdot u^{k} $$

Em cálculo matricial, teremos, idênticamente:

$$\underset{(1,n)}{\left[u^1 \ldots u^m \ldots u^n\right]} \cdot \underset{(n,n)}{\left[g_{mk}\right]} \cdot \underset{(n,1)}{\begin{bmatrix} u^1 \\ \vdots \\ u^k \\ \vdots \\ u^n \end{bmatrix}} = \underset{(1,1)}{\left[b\right]}$$

4 — AGRADECIMENTO

Ao Prof. António Gouvêa Portela agradecem-se as críticas e conselhos sobre o presente artigo.

5 — BIBLIOGRAFIA

[1] — SCHOUTEN — Tensor Analysis for Physicist.
[2] — PORTELA, A. GOUVÊA — Mecânica Aplicada I Aeist.
[3] — SIMÕES, J. REIS — Formas Matriciais no Cálculo de Afinores(I) — Técnica n.° 410.

FEIRAS, CONFERÊNCIAS, EXPOSIÇÕES E CURSOS NO MUNDO

OBJECTIVO E PROGRAMA	LOCAL, DATAS, ORGANIZAÇÃO INFORMAÇÕES
International Powder Metallurgy Conference	Montreal, 1 - 6 Junho - 73 201 EAST 42nd St. N. Y., N. Y. 10017, U. S. A.
VIII Congresso Internacional da Mecânica dos solos e Engenharia de Fundações	Moscovo, 6 a 11 de Agosto de 1973
Exposition de Radio et Têlevision	Berlin, 31 Agosto - 9 Setembro - 73
High — Voltage D. C. Transmission	London, 18 - 21 Setembro - 73 IEE
IHA 73 Exposição Internacional de Máquinas - Ferramentas	Hannover, 18 - 27 Setembro - 73 Câmara de Comércio Luso-Alemã
The use of Digital Computers in Measurement	London, 24 - 27 Setembro - 73 IEE
Interocean 73	Düsseldorf, 13 - 18/11/73
GIFA — 1974 (Exposição Internacional de Fundição)	Düsseldorf, Maio - 74
5.° Congresso da Fédération Internationale de la Précontrainte	Nova Iorque, 26 Maio - 1 Junho - 74 FIP - Terminal House, Grosyernor Gardens London, S. W. 1, Inglaterra
PRO AQUA — PRO VITA 6.° Salão Internacional de Protecção	Basileia, 11 - 15 Junho - 72
International Federation for Information Processing — Congress 1974	Stockolm, 5 - 10 Agosto - 74 3, Rue du Marché, 1204 Geneve, Suíça
VIII Feira Internacional de Soldadura	Essem, RFA 19 - 27/9/73
Salão de Tratamento de Superfícies Surface	Basileia, 30 - 9/4 - 10 de 1975 Inf. «Surface 75» CA - 4021 Basel Schoveiz
OCEANEXPO 1974	Bordeaux, 1 - 6 Outubro - 74

Publicidade com critério.

Anuncie na

técnica REVISTA DE ENGENHARIA

C. D. U. 54.02 - 14 : 681.177.8 : 519.2

APLICAÇÕES DO MÉTODO DE MONTE-CARLO AO ESTUDO DE FLUIDOS DENSOS

C. A. NIETO DE CASTRO
M. NUNES DA PONTE
V. A. MEIRA SOARES
Departamento de Química-Física
Instituto Superior Técnico
Lisboa-1

RESUMO

Apresentam-se em revisão algumas aplicações do método de Monte Carlo ao estudo de fluidos densos, abordando-se alguns dos modelos utilizados na simulação das propriedades dos fluidos densos, como os discos rígidos, esferas rígidas e Lennard - Jones; resume-se ainda a aplicação à simulação de cadeias poliméricas lineares.

SYNOPSIS

A review of some applications of the Monte Carlo methods to the study of dense fluids is presented. Some of the models used in the simulation of the dense fluid properties are discussed, such as the hard rod, the rigid sphere and the Lennard-Jones models. The application to the simulation of the chain molecules is presented as well.

1 — INTRODUÇÃO

O método de Monte - Carlo pode definir-se como o ramo das matemáticas que trata de experiências com números aleatórios.

Embora algumas técnicas de Monte - Carlo muito simples fossem conhecidos desde o século passado, pelo menos, a aplicação sistemática do método, sobretudo a problemas de física nuclear e de investigação operacional, só começou a ser feita a partir do fim da 2.ª Guerra Mundial[1].

O interesse deste método no estudo de fluidos densos resulta da possibilidade de resolução de integrais muito complexos. Na realidade, aplicando a Termodinâmica Estatística, é possível, em princípio, calcular as propriedades físicas macroscópicas de um sistema qualquer a partir das propriedades moleculares, em especial do potencial intermolecular.

Para alguns casos, como gases diluídos e alguns sólidos cristalinos, este cálculo simplifica-se porque as partículas que os constituem podem ser consideradas como independentes. No entanto, para fluidos densos esta simplificação não é válida, tornando impossível a resolução algébrica do problema.

Para contornar esta dificuldade recorre-se a métodos computacionais que se podem classificar em duas classes: Dinâmica Molecular e Monte Carlo.

O método da Dinâmica Molecular simula um sistema de N partículas e procede à integração das equações de Newton para o seu movimento simultâneo.

No método de Monte Carlo estuda-se um sistema, constituído por N partículas, fazendo-o percorrer um percurso aleatório no espaço configuracional, conhecido por cadeia de Markov, conforme se descreve adiante.

Em qualquer dos casos, o cálculo dos valores das grandezas física do sistema é feito com base no cálculo da energia potencial configuracional do sistema. É portanto necessário arbitrar um determinado potencial intermolecular.

Por outro lado, os dados fornecidos por estes métodos são, pela sua natureza, mais semelhantes a dados experimentais do que a resultados de cálculos teóricos, dado que resultam da simulação de um determinado sistema. Podemos portanto, considerá-los como verdadeiras experiências em computador sobre um sistema com um determinado potencial intermolecular. Estas experiências podem ser utilizadas de dois pontos de vista diferentes: ou se comparam os resultados obtidos com resultados experimentais obtidos para um determinado tipo de moléculas, de modo a determinar a natureza do verdadeiro potencial intermolecular, ou então comparam-se com os resultados obtidos teòricamente para um potencial intermolecular, de modo a melhorar a teoria.

2 — DESCRIÇÃO DO MÉTODO

O método de Monte Carlo é directamente aplicável ao cálculo de qualquer valor expectável.

$$< f > = \frac{\int_{\Omega} f(x)\ P(x)\ dx}{\int_{\Omega} P(x)\ dx} \qquad (1)$$

em que P(x) é uma densidade de probabilidade não normalizada num espaço L - dimensional e f(x) uma função do vector x desse espaço, estendendo-se os integrais à região Ω.

Para aplicarmos a expressão (1) a um sistema físico, precisamos de conhecer x e P(x).

A Termodinâmica Estatística conduz-nos, dado um sistema constituído por N partículas, ocupando um volume V, à temperatura T, aos seguintes resultados:

$$\int_{\Omega} dx = \prod_{i=1}^{N} \int_{V} dv_i \qquad (2)$$

e

$$P(x) = \exp - U\,(r_1, r_2, \ldots r_N)/kT \qquad (3)$$

em que U é a energia potencial configuracional do sistema, k a constante de Boltzmann, r_i o vector de posição da partícula i e dv_i o elemento de volume a ela associado.

Para calcular o valor de $\langle f \rangle$ dado por (1), utiliza-se, no método de Monte Carlo, um percurso aleatório no espaço das configurações (espaço a 3N dimensões, das 3N coordenadas espaciais das N partículas que constituem o sistema). Parte-se de uma configuração inicial arbitrada e vão-se gerando sucessivamente novas configurações, de tal modo que configurações com a mesma energia potencial apareçam com uma frequência que tenda para o valor de P(x), dado por (3), quando o número de configuração geradas tende para infinito. Um processo deste tipo assegura-nos que a média de uma determinada propriedade avaliada sobre todas as n configuração geradas

$$\overline{f} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} f_i\,(x) \qquad (4)$$

tende para $\langle f \rangle$ quando $n \to \infty$.

A sucessão de pontos do espaço das configurações obtidas por este processo designa-se por cadeia de Markov [1,2]. Para obtermos uma cadeia de Markov precisamos de definir, além de uma probabilidade de ocupação (ponto no espaço das configurações), a probabilidade de transição entre um estado i e um estado j, p_{ij}.

A Termodinâmica Estatística dá-nos a primeira probabilidade e o problema que se nos depara consiste portanto na definição duma matriz de probabilidade p_{ij} que satisfaça à condição.

$$\lim_{n \to \infty} \overline{f} = \langle f \rangle \qquad (5)$$

Para definirmos esta matriz de probabilidade, temos que definir as condições em que o problema se põe. Dada então uma configuração x, à qual corresponde um parâmetro t, dá-se origem a uma nova configuração x', à qual corresponde o parâmetro t + 1.

Esta nova configuração está sujeita à condição de pertencer à vizinhança da configuração anterior x, definindo-se vizinhança como o conjunto de configurações para as quais uma das N partículas, i, é deslocada da sua posição não variando cada uma das coordenadas de espaço mais que uma distância d arbitrada, e permanecendo todas as outras na posição anterior.

Os computadores digitais costumam representar as coordenadas de posição x através dum dado número de algarismos binários ou decimais, de tal modo que o espaço configuracional não é representado como um espaço contínuo, mas discreto, embora a densidade de pontos seja muito grande.

Portanto à vizinhança da configuração y, $\varkappa$ (y), pertence um número Y finito de configurações.

Conhecido o potencial intermolecular, pois este é um dado do problema, pode calcular-se a energia potencial configuracional correspondente a cada configuração e daí obter o factor de Boltzmann dado por (3).

A configuração x' é gerada com base nos números aleatórios $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4\ \xi_5$, pertencentes ao intervalo [0,1]*.

As partículas estão numeradas de 1 a N. Escolhe-se a partícula i a movimentar a partir de ξ_1:

$$i = I\,(N\,\xi_1) \qquad (6)$$

sendo I (x) a característica de x. As novas coordenadas desta partícula, (x', y', z'), obtêm-se a partir das coordenadas iniciais, (x, y, z) por meio das equações (7), (8) e (9).

$$x' = x + d\,(1 - 2\,\xi_2) \qquad (7)$$

$$y' = y + d\,(1 - 2\,\xi_3) \qquad (8)$$

$$z' = z + d\,(1 - 2\,\xi_4) \qquad (9)$$

em que d define a vizinhança da configuração x, tal como foi descrito acima.

Calcula-se a energia potencial da configuração x' e compara-se o valor de P(x')/P(x) com o número ξ_5.

Se $\xi_5 \leqslant P(x')/P(x)$, o estado x (t + 1) é o novo estado x'. Se $\xi_5 > P(x')/P(x)$, o estado x (t + 1) é o estado inicial x, sendo t o parâmetro inteiro associado a cada configuração da cadeia de Markov.

Percorre-se assim um percurso no espaço das configurações, aleatório, porque os números ξ_1, ξ_2, ξ_3, ξ_4 e ξ_5 são números aleatórios e uniformemente distribuidos no intervalo [0,1].

A matriz de probabilidade de transição é

$$p_{ij} \begin{cases} = 0 & \text{se } j \notin \varkappa\,(i) \\ 1/Y & \text{se } j \in \varkappa\,(i) \text{ e } P(j) \geqslant P(i) \\ \dfrac{P(j)}{P(i)} \times \dfrac{1}{Y} & \text{se } j \in \varkappa\,(i) \text{ e } P(j) < P(i) \end{cases} \qquad (10)$$

$$p_{ii} = 1 - \sum_{j \neq i} p_{ij}$$

Temos portanto como dados do problema uma configuração inicial do sistema de N partículas, ocupando um volume V, a uma temperatura T, e um determinado po-

* NOTA: Estes números são na realidade pseudo-aleatórios, pois são gerados pelo computador através duma relação funcional com os números anteriores; procura-se sempre que esta função seja suficientemente complicada para que, para o efeito que se pretende, os números assim originados possam ser considerados aleatórios.

tencial de interacção entre as partículas. Através do processo esboçado acima consegue-se determinar o valor expectável $< f >$ duma propriedade física cuja dependência de V, T, N é dada por f.

Para sistemas físicos comuns, N é pelo menos da ordem de 10^{23}. No entanto, para um número de partículas desta ordem de grandeza o tempo de computação e a capacidade de memória necessários, mesmo com os calculadores electrónicos modernos, tornam perfeitamente impraticável a execução de um programa.

Na realidade um sistema com $N > 1000$ já seria muito difícil de tratar. Na tabela I apresentam-se alguns dados relativos ao tempo de computação, indicados por Mc DONALD e SINGER [3].

TABELA I

Computador	N	Número de configurações por hora
IBM 704	108	6 500
ICT ATLAS	108	260 000
UNIVAC 1108	864	400 000

O que se pretende quando se utiliza o método de Monte Carlo é que os resultados reproduzam os valores de propriedades macroscópicas de sistemas físicos e o facto de não podermos simular sistemas com um número de partículas da ordem do de sistemas macroscópicos reais é uma limitação que convém diminuir ao máximo. O principal erro introduzido pelo pequeno número de partículas é o da multiplicação dos efeitos de superfície, isto é, o número de partículas que não estão completamente rodeadas, até uma distância considerável comparada com o alcance do potencial intermolecular, por outras partículas pertencentes ao sistema passa a ser proporcionalmente muito maior que nos sistemas macroscópico. Para evitar este efeito, METROPOLIS et al[4] imaginaram o artifício de considerar a célula de volume V contendo N partículas a uma temperatura T, rodeada por todos os lados por outras células idênticas, com o mesmo número de partículas, reproduzindo integralmente a configuração na célula fundamental.O sistema total passa a ser constituido pela célula fundamental e pelas «células imagem», em número infinito. Quando a partícula i da célula fundamental é movimentada pelo computador, as partículas i', i'', . . . , das «células imagem» têm um movimento exactamente idêntico. Para determinar as coordenadas destas basta portanto efectuar um deslocamento da origem do referencial.

Os efeitos de superfícies são assim eliminados.

A fig. 1 representa um sistema do tipo descrito acima, a duas dimensões.

Com base num conjunto de células deste tipo, o cálculo das propriedades configuracionais macroscópicas do sistema é feito a partir das expressões obtidas pela Termodinâmica Estatística para essas propriedades, em função do potencial intermolecular.

A energia potencial é calculada partindo da hipótese da aditividade, isto é, a energia potencial configuracional do sistema é tomada como a soma das energias de interacção entre todos os pares de partículas. Por outro lado, como a dimensão do sistema se tornou infinita, devido ao artifício das células imagem, o cálculo da energia potencial de cada uma das partículas na célula fundamental torna-se impossível para potenciais que se anulem só para uma distância infinita. Para evitar esta dificuldade suplementar, a energia potencial calcula-se como a soma de duas parcelas, sendo a primeira relativa à interação entre cada uma das partículas da célula fundamental e as que se encontrem a uma distância menor que L, um comprimento adequado, e a segunda calculada por estimativa.

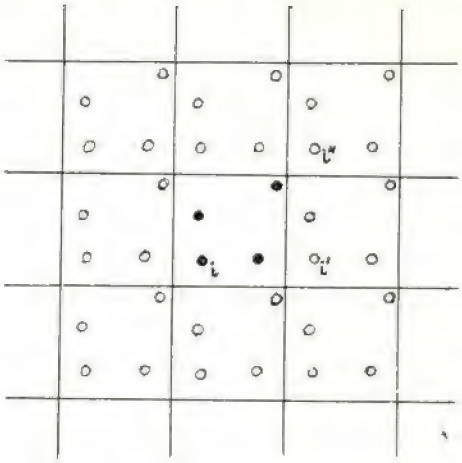


Fig. 1 — Método de Monte Carlo a duas dimensões. Configuração aleatória na célula central, rodeada por células-imagem

A uma aproximação deste tipo chama-se truncagem de potencial.

Uma vez calculado o valor médio da energia configuracional, $<U>$ a energia interna é dada por:

$$E = \frac{3}{2} N k T + <U> \tag{11}$$

A equação de estado é dada pelo teorema do virial

$$\frac{pV}{N k T} - 1 = \frac{<W>}{3 N k T} \tag{12}$$

em que W é a função do virial

$$W = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j{}' r_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \tag{13}$$

sendo r_{ij} e a distância entre as partículas i e j e $u(r_{ij})$ o potencial de interacção. O símbolo ' no somatório indica que $j \neq i$.

Outra função calculável pelo método de Monte Carlo é o calor específico a volume constante

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{3}{2} Nk + \frac{1}{k_T{}^2}\left[< U^2 > - <U>^2\right] \tag{14}$$

A função de distribuição radial, g(r), função de grande importância no estudo das propriedades configuracionais de líquidos também pode ser calculado por Monte Carlo, mas a dedução da expressão que permite o seu cálculo reveste-se de tais dificuldades matemáticas que preferimos não a apresentar aqui.

3 — LIMITAÇÕES DO MÉTODO

A limitação principal da aplicação do Método de Monte Carlo ao estudo termodinâmico dos fluidos densos resulta de não ser possível calcular propriedades de transporte.

No entanto, quando aplicado ao cálculo de valores de propriedade de equilíbrio, o método de Monte Carlo é exacto, isto é, não está sujeito a nenhum erro sistemático, desde que seja possível evitar os chamados problemas ergódicos, de que falaremos adiante.

Evidentemente, existe sempre um determinado erro estatístico. Como já vimos na secção 2, $\langle f \rangle$ constitui o limite de $\overline{f}$ só quando o número de configurações tende para infinito. Como o número de configurações é forçosasamente finito, o valor calculado de $\langle f \rangle$ está sempre afectado de um erro estatístico. Por outro lado, a necessidade de diminuir este erro, conjugada com as limitações da capacidade da memória e rapidez de cálculo do computador, implica, como já vimos, que o número N de partículas do sistema seja pequeno. O desvio em relação aos valores das propriedades de sistemas macroscópicos introduzidos por este facto pode ser estudado fazendo variar N e, segundo WOOD[2], as tentativas efectuadas parecem indicar que ele é proporcional a N^{-1}.

Quanto aos problemas ergódicos, eles consistem bàsicamente na existência de barreiras de potencial infinito ou muito elevado entre algumas regiões do espaço das configurações. Arbitrada então uma configuração inicial, a cadeia de Markov irá gerar novas configurações pertencentes sempre à mesma região do espaço das configurações, porque essas barreiras de potencial impedem a passagem para outra região.

Suponhamos um sistema constituido por N esferas rígidas numa configuração cúbica de faces centradas compacta. Se considerarmos uma das esferas numa posição fixa, temos no espaço das configurações $(N-1)!$ pontos distintos, correspondentes às permutações das outras $N-1$ esferas. Se arbitrarmos uma determinada configuração inicial, não é possível por meio de uma cadeia de Markov, atingir qualquer outra das configurações possíveis, porque para isso teríamos de deslocar as esferas de modo a penetrarem umas nas outras, o que corresponde a um potencial infinito.

Este sistema constitui um exemplo extremo do que afirmamos acima, porque a sua densidade é a mais elevada possível.

No entanto os problemas ergódicos aparecem sempre para densidades razoàvelmente elevadas, quando a distância média entre o centros das partículas é inferior a duas vezes o diâmetro de cada uma delas.

O facto de eles aparecerem vai afectar o processo de determinação dos valores médios das propriedades do sistema, porque ao arbitrarmos uma configuração inicial, obrigamos o sistema a permanecer sempre na mesma região, e o valor médio não é calculado sobre todos os estados possíveis do sistema, mas só sobre os correspondentes à região em que o colocámos, o que limita consideràvelmente o significado desse valor médio como valor duma propriedade física macroscópica.

4 — ALGUMAS APLICAÇÕES

4.1 — *Discos Rígidos*

A primeira aplicação do Método de Monte Carlo ao estudo dos fluidos densos deve-se a METROPOLIS et al[4]. O trabalho destes autores consiste na determinação da equação de estado, $p = f(V,T,)$, de um sistema de discos rígidos, que é um sistema a duas dimensões, constituído por partículas circulares, de diâmetro σ e tomando o potencial intermolecular a forma

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \qquad (15)$$

em que r designa a distância entre os centros das partículas.

O problema foi também estudado posteriormente por WOOD [5] e ROTENBERG [6].

Um sistema deste tipo não pode ter realidade física, porque é um sistema a duas dimensões e porque o potencial intermolecular escolhido é extremamente simples. No entanto as conclusões a que se chegou são muito interessantes e merecem uma descrição pormenorizada.

Na fig. 2 apresentam-se os resultados obtidos pelos referidos autores. As variáveis são a pressão reduzida

$$\Phi = \frac{pV_o}{N\,k\,T} \qquad (16)$$

e o volume reduzido

$$\tau = \frac{V}{V_o} \qquad (17)$$

em que V_o é a área duma configuração compacta hexagonal

$$V_o = \frac{\sqrt{3}}{2} N \sigma^2 \qquad (18)$$

A curva a cheio FV foi obtida por aplicação da teoria das células ou do volume livre («free-volume»), teoria que tenta traduzir as propriedades dos líquidos do ponto de visto da sua analogia com o estado sólido, o com a qual se obtém a equação

$$\Phi = [1 - (\tau^{1/2} - 1)]^{-1} \tau^{-1} \qquad (19)$$

A figura 2 mostra uma boa concordância dos valores obtidos por Monte Carlo com a equação (19) para densidades elevadas (valores pequenos de τ^{-1}).

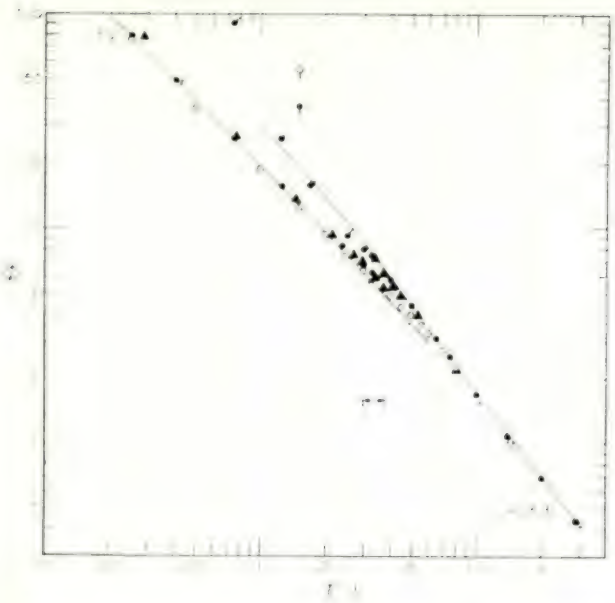


Fig. 2 — Resultados do método de Monte Carlo para a equação de estado dum sistema de discos rígidos: 0 o, WOOD[5], com N = 12; ● ı ● WOOD [5], com N = 48; +, METROPOLIS [4], Com N = 224; ▲, ROTENBERG [6], com N = 224; as curvas a cheio representam a equação de estado segundo a teoria do volume livre (FV) e segundo a aproximação de REE e HOOVER à equação do virial P(3,3).
(Reproduzido de [2] com a permissão da North Holland Pub. Co., Amesterdão).

A curva a cheio P(3,3) representa a equação obtida a partir duma equação virial modificada, obtida por REE e HOOVER[7]:

$$\Phi = \tau^{-1} + 1{,}81380\,\tau^{-2} \cdot \frac{(1-0{,}3567803\,\tau^{-1} + 0{,}021447\,\tau^{-2})}{(1-1{,}775171\,\tau^{-1} + 0{,}787808\,\tau^{-2})} \qquad (20)$$

A equação do virial é aplicável ao estado gasoso, e a sua extrapolação para densidades da ordem dos líquidos corresponde a encarar o estado líquido do ponto de vista da sua analogia com o estado gasoso. Para densidades baixas (valores elevados de τ^{-1}) pode observar-se uma boa concordância entre a curva a cheio P(3,3) e os valores obtidos por Monte Carlo.

O mais interessante na fig. 2 é, no entanto, a existência de um intervalo no qual aparecem valores de pressão reduzida mais elevada, que concordam razoàvelmente com a equação virial, e outros valores de pressão reduzida mais baixa, que se aproximam da equação proposta pela teoria das células. WOOD[2] designa este intervalo por intervalo de confusão e vem indicado por setas na fig. 2. Para melhor compreensão do que se passava nesta zona de densidade WOOD[2] estudou pormenorizadamente as experiências efectuadas. Cada determinação, constando de umas cadeias de n passos, foi dividida em M conjuntos de p passos cada, de tal modo que M.p = n. Calcularam-se os valores médios para cada um dos conjuntos de passos da função de distribuição radial cumulativa, função relacionada com a função de distribuição radial simples por uma equação integral.

Na fig. 3 apresenta-se o resultado deste estudo, representando s o n.° de identificação de cada um dos M conjuntos referidos.

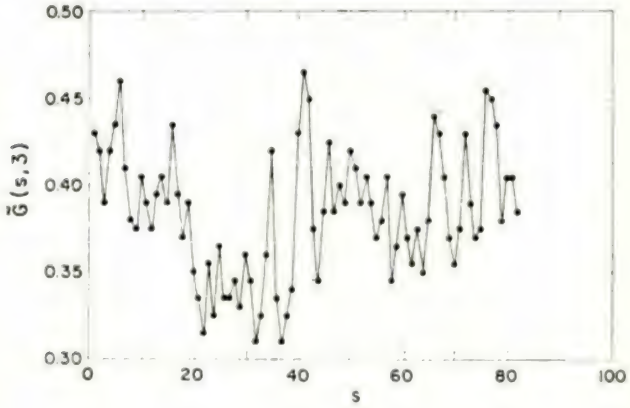


Fig. 3 — Carta de controle duma experiência com 48 discos rígidos, para τ = 1,316 [5]. Em ordenadas representa-se a função de distribuição radial cumulativa. Nesta experiência p = 19200 e M = 82.
(Reproduzido de [2] com a permissão da North Holland Pub. Co. Amesterdão).

Este gráfico, ou carta de controle, não tem claramente uma aparência aleatória mas, pelo contrário, apresenta dois níveis de valores para a função representada, perfeitamente distintos. As médias obtidas sobre todo o conjunto de valores têm um significado dúbio e segue-se o processo de determinar os valores médios separadamente para os valores nos dois níveis diferentes.

Examinando um grande número de configurações, tais como as apresentadas na fig. 4, WOOD[2,5] conseguiu estabelecer uma correlação entre o nível da carta de controle e a ocorrência de certos tipos de arranjos de partículas.

Na fig. 4, a configuração s = 39, razoàvelmente ordenada, corresponde a uma «pressão baixa» na fig. 2, enquanto as configurações correspondentes a uma «pressão elevada», ou são desordenadas, como é o caso para s = 5, ou apresentam um arranjo curioso, de sete linhas de 6 discos e um buraco cada uma.

Por outro lado, os deslocamentos das partículas em estados correspondentes aos «níveis baixos» são bastante pequenos em relação às distâncias aos vizinhos mais próximos, mantendo-se durante um n.° de passos elevado em volta das suas posições médias, correspondendo a uma estrutura hexagonal, enquanto nos estados correspondentes aos «níveis altos» se verificam grandes deslocamentos.

As transições entre o «nível baixo» e o «nível alto» e vice-versa são razoàvelmente frequentes perto do ponto de densidade mais baixa do intervalo de confusão, mas

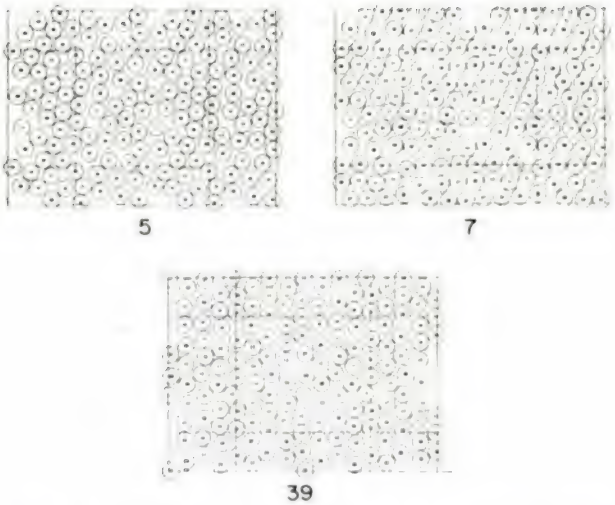


Fig. 4 — Configurações com s = 5,7,39 da experiência apresentada na figura 3. O rectângulo interior é a célula unidade de volume V. As configurações com s = 5,7 estão associadas ao fluido no nível mais alto, enquanto com s = 39 está associada ao nível mais baixo.
(Reproduzido de [2] com a permissão da North Holland Pub. Co. Amesterdão).

tornam-se ràpidamente menos frequentes para densidades crescentes, não se observando nenhuma para $\tau < 1{,}3$.

O aparecimento deste intervalo de confusão num sistema de discos rígidos sugere a existência duma transição de fase sólido-fluido nesta zona.

4.2 — *Esferas rígidas*

Se passarmos ao estudo de sistemas de esferas rígidas, cuja única diferença em relação ao de discos é o de se trabalhar em 3 dimensões, representando agora r, na expressão (15), o módulo dum vector tridimensional chegamos à conclusão que os resultados obtidos são semelhantes.

Na fig. 5 apresentam-se os resultados obtidos por WOOD et al[8] ROSENBLUTH e ROSENBLUTH[9], ROTENBERG[6] e ainda os de ALDER e WAINWRIGHT, [10] estes obtidos pelo método da dinâmica molecular.

Neste caso V_o é o volume duma configuração compacta, cúbica de faces centradas,

$$V_o = \frac{1}{\sqrt{2}} N \tau^3 \qquad (21)$$

A equação correspondente à curva a cheio P(3,3), obtida por REE e HOOVER,[7] é agora

$$\tau \Phi_{3,3} = 1 + b\xi \frac{1 + 0{,}063507\, b\xi + 0{,}01732\, (b\xi)^2}{1 - 0{,}561493\, b\xi + 0{,}081313\, (b\xi)^2} \qquad (22)$$

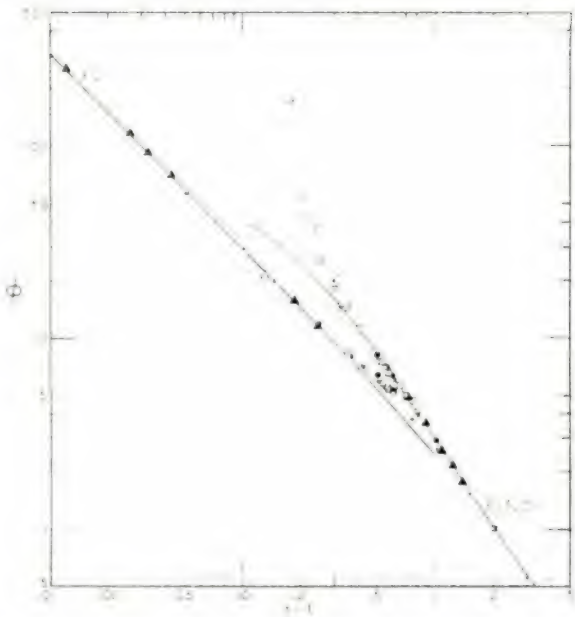


Fig. 5 — Equação de estado de esferas rígida, segundo o método de Monte Carlo. As curvas a cheio têm significado semelhante ao da fig. 2; +, ROSENBLUTH e ROSENBLUTH [9]; □ N = 32, ◪ N = 108, ■ N = 256, ALDER e WAINWRIGHT [10]; o N = 32, ● N = 256, X N = 32, WOOD et al [8]; Δ N = 32, ▲ N = 864, ROTENBERG [6].
(Reproduzido de [2] com a permissão da North Holland Pub. Co. Amesterdão).

em que

$$b\xi = 2{,}961922\, \tau^{-1} \qquad (23)$$

Novamente se verificam os fenómenos que se verificavam para os sistemas de discos rígidos, cartas de controle com pontos correspondentes a «níveis altos» e pontos correspondentes a «níveis baixos», no intervalo de confusão, que aparece aqui na zona de volumes reduzidos de 1,5 a 1,6, aproximadamente.

HOOVER e REE (11) utilizando um modelo de células, que são expandidas até densidades baixas, conseguiram provar que a transição de fase sólido-líquido observada para estes sistemas de esferas rígidas, é uma transição de 1.ª ordem, em que portanto a pressão se mantém constante.

Este resultado constitui talvez a contribuição mais importante dos estudos de simulação em computador para a compreensão das propriedades de equilíbrio do estado líquido.

É claro que um modelo de potencial tão simplificado como o de esferas rígidas, com uma parte infinitamente repulsiva e sem parte atractiva, não pode conduzir a uma descrição completa do comportamento dos líquidos. No entanto há provas experimentais de que a estrutura de um líquido, dada pela função de distribuição radial é pràticamente independente da natureza das forças atractivas intermoleculares: a densidades correspondentes, a estrutura de sistemas metálicos e iónicos é quase a mesma do que a de sistemas de gases raros [20].

Por outro lado, a ideia de que o comportamento de um fluido denso é essencialmente determinado pela parte repulsiva do potencial intermolecular, sendo o potencial atractivo tratado como uma perturbação correspondente a uma energia coesiva média que mantém o sistema a uma densidade elevada, tem-se revelado muito importante na previsão teórica das propriedades de fluidos densos.

Várias teorias têm aparecido (ver ALDER e HOOVER [20], BARKER e HENDERSON [12], RIGBY [21]) conduzindo a resultados em concordância muito razoável com os resultados experimentais para fluidos simples.

O modelo físico que serve de base a estas teorias é provàvelmente o mais conhecido modelo de fluido e foi imaginado há já mais dum século por Van der Waals [22]. Ao escrever a equação de estado, $p=f(V,T)$, dum fluido, Van der Waals começou por separar os efeitos das forças repulsivas dos das forças atractivas.

Uma vez que a lei dos gases perfeitos. $pV = NkT$, correspondente a um modelo físico em que não há interacções moleculares, Van der Waals introduziu dois tipos de correcções a esta lei: uma devida às forças repulsivas e outra às forças atractivas. Escrevendo a equação de Van der Waals na seguinte forma:

$$p = \frac{N k T}{V - N b} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \qquad (24)$$

o primeiro termo à direita corresponde à correcção devida às forças repulsivas, pela introdução de um parâmetro $b = \frac{2}{3} \pi \sigma^3$, correspondente à zona de influência duma esfera rígida de diâmetro σ. O segundo termo é a correcção devida às forças atractivas, partindo da hipótese de que, em fluidos densos, a resultante das forças atractivas exercidas numa molécula por todas as moléculas vizinhas é nula, e portanto o potencial atractivo é constante.

A principal objecção a pôr à equação de VDW é a de não prever a transição sólido-líquido. Embora Van der Waals procurasse uma equação que traduzisse o comportamento dum fluido na transição líquido-gás, se o modelo físico fosse correcto seria razoável esperar que a equação previsse também a transição sólido-líquido.

Os cálculos de Monte Carlo e da Dinâmica Molecular vieram demonstrar que não é o modelo físico que está errado, mas sim a aproximação feita à equação de estado de esferas rígidas que não é adequada. Na realidade se na equação (24) eliminarmos o termo $-a(N/V)^2$ devíamos obter a equação de estado de esferas rígidas. Ora a aproximação de VDW só concorda com os valores obtidos no computador para baixas densidades e, portanto, para densidades elevadas é necessário, para tornar a equação mais precisa, substituir o primeiro termo do membro direito da equação (24) por um termo adequado aos valores obtidos no computador para toda a gama de densidades.

Houve várias tentativas para modificar este termo, como por exemplo, a de Frisch-Longuet-Higgins-Widom, a de Guggenheim e a de Scott [23].

Um dos resultados mais importantes da simulação em computador de sistemas de esferas rígidas foi o renascimento do modelo de Van der Waals.

4.3 — *Outros potenciais*

Das considerações anteriores conclui-se que o comportamento dos líquidos, não pode ser descrito por um modelo de potencial tão simplificado como o de esferas rígidas.

WOOD e PARKER [13] utilizaram o potencial de Lennard-Jones (6-12).

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right] \qquad (25)$$

A forma aproximada deste potencial é representada na fig. 6

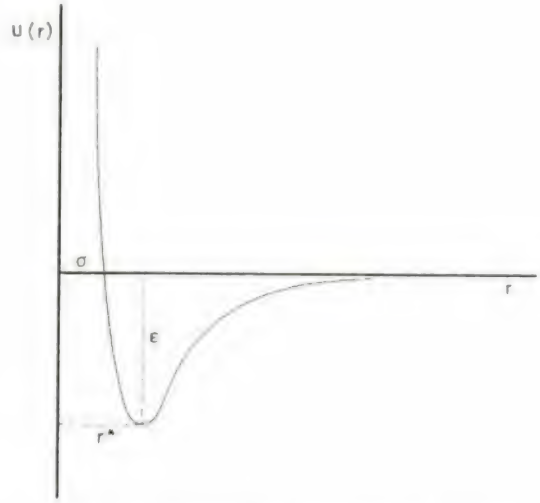


Fig. 6 — Potencial de Lennard-Jones (6-12).

O artigo de WOOD e PARKER constituí a primeira aplicação de método de Monte Carlo ao estudo dum fluido real.

VERLET e LEVESQUE [14] e Mc DONALD e SINGER [15] estudaram também as propriedades dum sistema com um potencial intermolecular deste tipo e os seus resultados concordam bem com os valores das propriedades do Argon, pelo menos para temperaturas entre o ponto triplo e ponto crítico.

LEVESQUE e VIEILLARD-BARON [16] efectuaram cálculos para vários tipos de potencial e chegaram à conclusão que o potencial de Lennard-Jones (6-12) é o que se adapta melhor às propriedades de Argon.

A escolha do Ar para termo de comparação justifica-se pelo facto das suas moléculas serem monoatómicas e esféricas. Deste modo o potencial de interacção molecular não contém certamente nenhum termo dependente da orientação recíproca das moléculas e deve ser função ùnicamente da distância entre elas. Por outro lado, como é uma molécula relativamente pesada, são

desprezáveis os efeitos quânticos que conduzem a desvios em relação às leis da Termodinâmica Estatística clássica.

A concordância com os valores experimentais das propriedades do Ar constitui portanto um teste muito efectivo da validade dum determinado modelo de potencial.

No entanto, uma análise cuidadosa dos dados experimentais mostra que o verdadeiro potencial entre duas moléculas de Ar tem um fosso de potencial mais profundo e mais abrupto que o do Lennard-Jones (6-12). Para baixas densidades (gás pouco denso) o potencial que está mais de acordo com as propriedades do Ar é o potencial de Kihara, em que se admite a existência dum núcleo rígido de diâmetro a:

$$u(r) = 4\varepsilon \left| \left(\frac{\sigma - a}{r - a}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma - a}{r - a}\right)^{6} \right| \quad r > 2a$$

$$u(r) = \infty \qquad r < 2a \tag{26}$$

Este paradoxo pode ser resolvido se admitirmos que a contribuição de potenciais entre N corpos, não aditivos, tem para densidades da ordem das do Ar líquido, uma contribuição não desprezável.

Mc DONALD e SINGER[3] efectuaram cálculos com o potencial de Kihara, fizeram estimativas, também pelo método de Monte Carlo, das forças entre 3 dipolos e, somando os resultados, obtiveram valores em muito melhor concordância com os valores experimentais para o Ar que os obtidos só pelo potencial de Kihara, embora a concordância não seja ainda boa como a obtida com o potencial de Lennard-Jones (6-12).

Este funciona portanto como um potencial *efectivo* entre duas moléculas.

4.4 — *Simulação de moléculas lineares em cadeia*

Os métodos de Monte Carlo têm sido também aplicados nos últimos anos ao estudo de moléculas poliméricas lineares.

Os primeiros estudos foram realizados por WALL et al [24], para cadeias de segmentos com um potencial de interacção de esferas rígidas.

No caso de os segmentos interactuarem a distância, a energia configuracional é diferente de zero pelo que se aplica a expressão (1), a uma amostra aleatòriamente escolhida entre configurações possíveis. No entanto, as dimensões da amostra têm que ser relativamente grandes para a convergência da média ser satisfatória. Este foi o processo empregado por WALL e MAZUR [25] e outros [26,27] que obtiveram um relativo sucesso para potenciais de fosso rectangular.

O uso do potencial de Lennard-Jones (6-12) está limitado à simulação de cadeias muito pequenas[28], pois envolve cálculos muito demorados.

LAL[29], aplicou o método de METROPOLIS et al[4] a uma molécula linear em cadeia (polímero).

O método utilizado foi o descrito na secção 2, mas convém ilustrá-lo para uma cadeia bidimensional numa rede hexagonal, como se mostra na fig. 7.

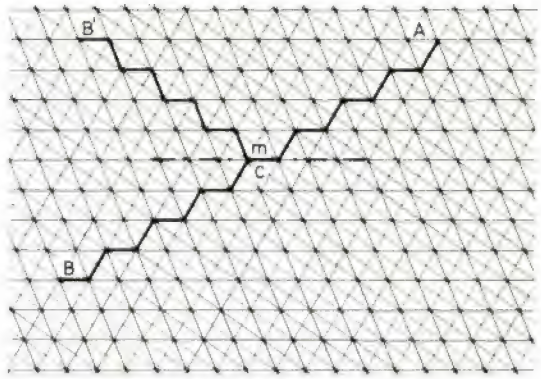


Fig. 7 — Simulação duma cadeia bidimensional numa rede hexagonal.

Sistematizando temos:

1) Escolhe-se um segmento ao acaso m, e considera-se a nova configuração como reflexo na linha definida por m, da parte CB.

2) Se a nova configuração ACB' conduzir a uma ocupação múltipla das células da rede escolhida, rejeita-se esta configuração e a nova configuração é ACB. Caso não conduza, aceita-se a nova configuração.

Como alternativa deste processo temos o cálculo da diferença de energia configuracional de ACB e ACB', ΔU. Se $\Delta U > 0$, a cadeia toma a nova configuração e se $\Delta U < 0$ compara-se $\exp(\Delta U/kT)$ com um número aleatório ξ, $0 < \xi < 1$, e se $\exp(\Delta U/kT) > \xi$ aceita-se a nova configuração; caso contrário rejeita-se ACB', retoma-se ACB, escolhe-se outro segmento p e assim sucessivamente. Podemos esquematizar este último procedimento num diagrama de blocos, fig. 8.

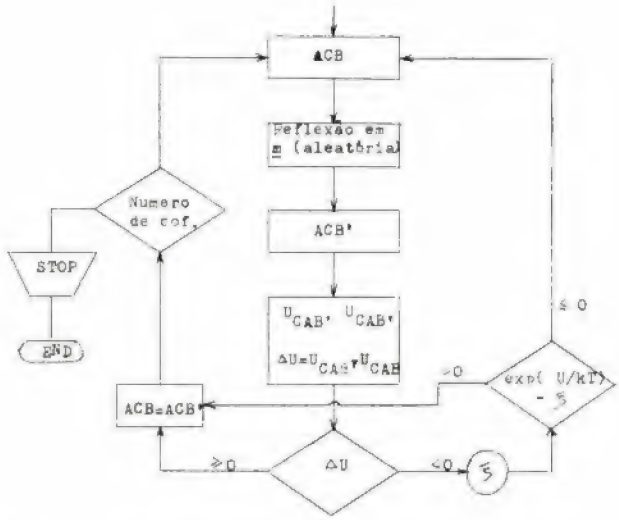


Fig. 8 — Diagrama de blocos exemplificativo da simulação duma cadeia.

Nos cálculos efectuados LAL admitiu a aditividade da interacção intersegmental e o potencial de LJ (6-12),

com $\varepsilon/k = 88$ K e $r^* = 3{,}3$Å, determinados a partir do princípio de estados correspondentes, segundo o processo de PRIGOGINE [30].

Foram suficientes 100 000 configurações para a convergência satisfatória das propriedades configuracionais médias duma cadeia de 30 segmentos, gerados aproximadamente em 1/2 hora num computador IBM 360/50.

A incerteza é da ordem de $\pm$ 1,0% no cálculo de $\langle U_N \rangle$ (N é o número de segmentos), e a forma das curvas $\langle U_N \rangle / N$ em função de kT/ε prevê transições de ordem superior nas cadeias.

LAL[31] estudou também o volume excluído das cadeias, isto é, o volume não ocupado pelas cadeias devido à repulsão intersegmental. A convergência obtida nos cálculos foi óptima, acima de 200 000 configurações. Para uma sequência de 500 000 configurações um IBM 360/50 levou aproximadamente 4 horas.

Os estudos de Monte Carlo, devido a serem semi-experimentais, podem utilizar potenciais mais realistas, baseados em dados experimentais da geometria e do comportamento energético das moléculas do polímero.

Mais recentemente LAL [32], considerou um modelo mais realista para as moléculas de n-alcanos; entrou com um potencial rotacional das ligações C-C, com interações de curto alcance e de longo alcance.

As interacções de curto alcance foram determinadas a partir dum potencial de Buckingham (exp-6), com os parâmetros de ABE et al [33]. As de longo alcance foram calculadas admitindo um potencial de LJ, com $\varepsilon/k = 38{,}4$K e $r^* = 4{,}19$ Å, valores estes derivados do calor latente de sublimação e das densidades a 0 K do polietileno.

Foram estudados o comportamento conformacional das ligações a várias temperaturas e a capacidade calorífica, esta para pôr em relevo as transições já observadas só com o potencial único [29].

5 — CONCLUSÃO

Nos últimos anos, o desenvolvimento da capacidade de cálculo e memória dos computadores tem permitido a realização de cálculos para sistemas cada vez mais complicados e com potenciais de interacção cada vez mais complexos.

São de salientar o trabalho de Mc DONALD [17,34] sobre misturas de líquidos simples, o de RAHMAN e STILLINGER [18] para o estudo das propriedades da água utilizando o método da dinâmica molecular e os cálculos de BARKER, FISHER e WATTS [19] sobre as propriedades do argon.

Quanto às cadeias poliméricas, o desenvolvimento também tem sido grande, e será futuramente aplicado a interacções molécula-superfície, estudo de transições de ordem superior e de 1.ª ordem.

O método de Monte Carlo, devido ao seu carácter semi-experimental promete ainda maior desenvolvimento, pois os resultados obtidos são, na maior parte das vezes, melhores do que os resultados obtidos por via teórica.

AGRADECIMENTO

Trabalho subsidiado pelo Instituto de Alta Cultura (Projecto de Investigação TLQ3).

Agradecemos ao Prof. J. C. G. CALADO o apoio prestado durante a realização do trabalho.

Agradecemos à North Holland Publishing Co. a autorização para a reprodução das figuras 2, 3, 4 e 5 do presente trabalho.

BIBLIOGRAFIA

[1] — J. M. HAMMERSLEY e D. C. HANDSCOMB — Monte Carlo Methods, Methuen & Co., Londres, 1964.

[2] — W. W. WOOD, — in Physics of Simple Liquids, ed. H. N. V. TEMPERLEY, J. S. ROWLINSON, G. S. RUSHBROOKE, North Holland Pub. Co. Amesterdão, 1968.

[3] — I. R. Mc DONALD e K. SINGER, Quart. Reviews, *24*, 238 (1970).

[4] — N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER e E. TELLER — J. Chem. Phys. *21*, 1087 (1953).

[5] — W. W. WOOD — Los Alamos Scientific Laboratory Report LA - 2827 (cf. (2)).

[6] — ROTENBERG — Report NYO — Mathematical Sciences, New York Univ., October 1, 1964 (cf. (2)).

[7] — F. H. REE e W. G. HOOVER — J. Chem. Phys. *40*, 939 (1964).

[8] — W. W. WOOD, F. F. PARKER, J. D. JACOBSON, — Nuovo Cimento, Suppl. X *9*, 133 (1958).

[9] — M. N. ROSENBLUTH e A. W. ROSENBLUTH — J. Chem. Phys. *22*, 889 (1954) (cf. (2)).

[10] — B. J. ALDER, T. E. WAINWRIGHT — J. Chem. Phys. *33*, 1439 (1960).

[11] — W. G. HOOVER e F. H. REE — J. Chem. Phys. *49*, 3609 (1968).

[12] — T. A. BARKER e D. HENDERSON — *J. Chem.* Ed. *45*, 2 (1968).

[13] — W. W. WOOD e F. R. PARKER — J. Chem. Phys. *27*, 720 (1957).

[14] — L. VERLET e D. LEVESQUE — Physica *36*, 254 (1967).

[15] — I. R. Mc DONAL e K. SINGER — J. Chem. Phys. *47*, 4766 (1967).

[16] — D. LEVESQUE e J. VIEILLARD - BARON — Physica, *44*, 345 (1969).

[17] — I. R. Mc DONALD — Chem. Phys. Letter *3*, 241 (1969).

[18] — ANEESUR RAHMAN e FRANK H. STILLINGER — J. Chem. Phys. *55*, 3336 (1971).

[19] — J. A. BARKER, R. A. FISHER e R. O. WATTS — Molecular Physics, *21*, 657 (1971).

[20] — B. J. ALDER e W. G. HOOVER — in «Physics of Simple Liquids» Cap. IV ed. H. N. V. TEMPERLEY, J. S. ROWLINSON e G. S. RUSHBROOKE, North-Holland Pub. Co., Amesterdão (1968).

[21] — M. RIGBY — Quart. Reviews *24*, 416 (1970).
[22] — J. D. VAN DER WAALS — Dissertation, Leiden 1873 (cf. (21)).
[23] — J. C. G. CALADO — D. Phil Thesis. Oxford, 1969.
[24] — F. T. WALL, S. WINDWER, P. J. GANS — in «Methods of Computational Physics» Academic Press Inc., New York, (1963), pag. 216-243.
[25] — F. T. WALL, J. MAZUR — Ann. N. Y. Acad. Sci., *89*, 608 (1961).
[26] — F. T. WALL, S. WINDWER, P. J. GANS — J. Chem. Phys., *38*, 2228 (1963).
[27] — L. V. GALLACHER, S. WINDWER — J. Chem. Phys., *44*, 1139 (1966).
[28] — M. A. D. FLUENDY — Trans. Farad. Soc., *59*, 1681 (1963).
[29] — M. LAL — Mol. Phys., *17*, 57 (1969).
[30] — I. PRIGOGINE — in «The Molecular Theory of Solutions», North-Holland Pub. Co., Amesterdão (1957), cap. XVI.
[31] — M. LAL — Brit. Polym. J.,*3*, 240 (1971).
[32] — M. LAL, D. SPENCER — Mol. Phys., *22*, 649 (1971).
[33] — A. ABE, R. L. JERNIGAN, P. J. FLORY — J. Am. Chem. Soc. *88*, 631 (1966).
[34] — I. R. Mc DONALD — Molec. Phys.,*23*, 41 (1972).

ACTIVIDADES DE FORMAÇÃO E APERFEIÇOAMENTO A REALIZAR PELO INII

O Plano Geral de Actividades de Formação e Aperfeiçoamento do INII para 1972 - 73, acaba de ser divulgado pela Divisão de Formação e Aperfeiçoamento.

A programação das acções assenta em quatro programas de base: Estratégia e Estrutura das Organizações — vai realizar-se de 6 a 10 de Março; Estratégia Geral da Empresa e Exercício de Direcção — terá início a 19 de Fevereiro; O Curso Superior de Management, iniciando-se a 15 de Janeiro e a Direcção e Gestão Modernas da Pequena e Média Empresa — será iniciada a 26 de Janeiro.

No Plano Geral seguem-se os Ciclos de Desenvolvimento em Direcção; Ciclo de Marketing, constituído por 4 módulos obrigatórios e 5 especializados. O primeiro terá início a 19 de Março — Ciclo Direcção Financeira, formado por 3 módulos obrigatórios e 2 especializados — o primeiro inicia-se a 19 de Março — Ciclo Direcção de Pessoal — 2 módulos obrigatórios e 2 especializados — início a 12 de Março — Ciclo Management e Informática — formado por 3 seminários a começar dia 23 de Abril e Ciclo de Análises e Decisão — 3 seminários, com início a 2 de Abril.

A completar as actividades para 1972 - 73, o Plano Geral refere ainda alguns Programas Específicos em colaboração com a Direcção de Serviços da Reforma Administrativa, com a Direcção-Geral dos Combustíveis e Banco de Fomento Nacional, 6 Sessões de Introdução e 9 Seminários Especializados.

Vão ainda realizar-se um Simpósio sobre «A Formação e o Desenvolvimento dos Recursos Humanos» em Abril e as Acções no Ultramar em Luanda e Lourenço Marques, em colaboração com as Associações Industriais de Angola e Moçambique.

Qualquer informação poderá ser solicitada a —INII — Divisão de Formação e Aperfeiçoamento — Rua Filipe Folque, n.º 2-6.º Dto. — Lisboa - 1 — Telefs. 53 36 24/5/6.

Resumo dos artigos publicados na Técnica n.º 417

Ano XLVII — Novembro 1972

J. J. DELGADO DOMINGOS C. D. U. 600

A CRISE DO AMBIENTE

Técnica N.º 417 — XLVII — 11-1972, p. 57 - 64

Abordam-se discutem-se problemas ligados à crise do ambiente e clarificam-se aspectos e afirmações correntes a partir de princípios fundamentais da Física. As possibilidades e limitações da Tecnologia são perspectivadas. Algumas implicações sociais, económicas e políticas são interpretadas mostrando-se como as questões de evolução e sobrevivência dos povos são marcadamente diferentes consoante o seu poder e grau de desenvolvimento económico.

C. D. U. 551.311.22/620.199/691.2 : 5392.15
539.215

L. AIRES - BARROS

ANALISE LABORATORIAL DA INFLUÊNCIA DA GRANULARIDADE NA ALTERABILIDADE DAS ROCHAS

Técnica N.º 417 — XLVII — 11-1972, p. 65 - 70

Faz-se o estudo da influência da granularidade das rochas na sua alterabilidade. Para isso utilizam-se extractores de Soxhlet, tendo-se ensaiado três tipos texturais de uma mesma rocha ígnea (sienito nefelínico). A partir da mobilidade química dos principais catiões constituintes dos minerais das rochas e das perdas de peso de cada tipo de material ensaiado, procura-se adaptar um índice de alterabilidade. Tenta-se avaliar o peso a atribuir à textura de uma rocha ao se usar uma expressão geral da alterabilidade das rochas.

C. D. U. 620.17 : 624.073.12

MANUEL AMÉRICO GONÇALVES DA SILVA

RESPOSTA ELASTICA DUMA LAJE CIRCULAR

Técnica N.º 417 — XLVII — 11-1972, p. 71 - 77

Investiga-se a resposta elástica duma laje circular de bordos encastrados, sujeita a uma carga transversal distribuída, utilizando diversas teorias que se comparam. Analisam-se vários modos de aproximar o apoio encastrado e estuda-se a influência da espessura relativa da laje na acuidade dos resultados.

J. F. BORGES DA SILVA C. D. U. 621.3.011.1

ALGORITMO PARA A ANALISE TOPOLÓGICA DE REDES

Técnica N.º 417 — XLVII — 11-1972, p. 79 - 86

São expostos os fundamentos teóricos e a organização lógica dum algoritmo destinado à análise automática de redes pelo método topológico, usando um computador digital. O algoritmo pode ser usado indiferentemente com informação de incidência relativa a circuitos ou a cortes, sendo possível a análise de redes com ligação magnética e incluindo elementos não recíprocos activos ou passivos.

ACACIO DA CONCEIÇÃO C. D. U. 691.327 : 620.197.14

PROTECÇÃO DE DEPÓSITOS E OUTRAS ESTRUTURAS EM BETÃO POR MEIO DE REVESTIMENTO

Técnica N.º 417 — XLVII — 11-1972, p. 87 - 96

Devido ao uso cada vez maior do betão de cimento portland tanto no domínio da construção e obras públicas como no das técnicas e operações industriais, incluindo a armazenagem de produtos químicos e alimentares os mais diversos, estão continuamente surgindo novos problemas do seu ataque químico, ao mesmo tempo que vão aparecendo no mercado novos produtos para a sua protecção cuja adaptação a dadas condições de corrosão deve ser antecipadamente confirmada em cada caso prático específico.
No presente trabalho bibliográfico fazem-se algumas considerações gerais sobre o ataque químico do cimento por produtos de uso industrial e afloram-se os processos mais viáveis para proteger as superfícies de betão por meio de revestimentos anticorrosivos. No capítulo final resume-se a matéria delineada e indica-se a principal bibliografia a que, em princípio, se poderá recorrer para definir e estabelecer o processo, ou processos mais aconselháveis, para revestir o betão de cimento portland em face de cada produto industrial ou alimentar.

JOÃO REIS SIMÕES C. D. U. 512.8/9

FORMAS MATRICIAIS NO CALCULO DE AFINORES (II)

Técnica N.º 417 — XLVII — 11-1972, p. 97 - 99

Adaptam-se a algumas operações sobre afinores, as formas matriciais.

C. D. U. 54.02 - 14 : 681.117.8 : 519.2

C. A. NIETO DE CASTRO
M. NUNES DA PONTE
V. A. MEIRA SOARES

APLICAÇÕES DO MÉTODO DE MONTE-CARLO AO ESTUDO DE FLUIDOS DENSOS

Técnica N.º 417 — XLVII — 11-1972, p. 101 - 110

Apresentam-se em revisão algumas aplicações do método de Monte Carlo ao estudo de fluídos densos, abordando-se alguns dos modelos utilizados na simulação das propriedades dos fluídos densos, como os discos rígidos, esferas rígidas e Lennard - Jones; resume-se ainda a aplicação à simulação de cadeias poliméricas lineares.

Synopsis of articles published in «Técnica» n.° 417

XLVII — November 1972

ACACIO DA CONCEIÇAO U. D. C. 691.327 : 620.197.14

PROTECTION OF STORES AND OTHER REINFORCED CONCRETE STRUCTURES BY MEANS OF COATINGS

Técnica N.° 417 — XLVII — 11-1972, p. 87 - 96

Owing to the increasing use of portland cement concrete not only in buildings and public works but in process engineering operations — including the storage of chemical and food products —, new problems are constantly arising in connexion with chemical attacks on these structures. At the same time new products for protection against these attack are constantly appearing in the market and their efficiency in given corrosion problems must be confirmed beforehand in each particular case.
The present bibliographical report begins with some general considerations on the chemical attack of cement by industrial products, and briefly introduces the most feasible methods of protecting concrete surfaces by means of corrosion-resistant coatings. The final chapter sums up the subject of he report, and lists main references which in principle should be used for choosing the most suitable coating procedures for protection of portland-cement concrete against given industrial and food products.

JOAO REIS SIMOES U. D. C. 512.8/9

MATRICIAL FORMS IN THE AFFINORS CALCULUS (II)

Técnica N.° 417 — XLVII — 11.1972, p. 97 - 99

Matricial forms are adapted to some operations with afinors.

U. D. C. 54.02 - 14 : 681.117.8 : 519.2

C. A. NIETO DE CASTRO
M. NUNES DA PONTE
V. A. MEIRA SOARES

APPLICATIONS OF MONTE-CARLO METHOD TO THE STUDY OF DENSE FLUIDS

Técnica N.° 417 — XLVII — 11-1972, p. 101 - 110

A review of some applications of the Monte Carlo methods to the study of dense fluids is presented. Some of the models used in the simulation of the dense fluid properties are discussed, such as the hard rod, the rigid sphere and the Lennard-Jones models. The application to the simulation of the chain molecules is presented as well.

J. J. DELGADO DOMINGOS U. D. C. 600

THE ENVIRONMENTAL CRISIS

Técnica N.° 417 — XLVII — 11-1972, p. 57 - 64

Some problems of the environmental crisis are presented and discussed and current statements clarified from fundamental physical principles. Possibilities and limitations of modern technology are discussed. Political, social and economic implications are analysed and it is shown how strongly are the survival possibilities of people connected with its power and economic development.

U. D. C. 551.311.22/620.199/691.2 : 5392.15
539.215

L. AIRES - BARROS

LABORATORY TEST ON THE INFLUENCE OF THE GRANULARITY ON ROCK ALTERABILITY

Técnica N.° 417 — XLVII — 11-1972, p. 65 - 70

The study on the influence of the granularity of rocks on their alterability is intented.
Laboratory tests were conducted by means of Soxhlet extractors using three different grain-size types of the same rock (nepheline syenite).
Using the chemical mobility of main cation of the mineral constituents and also the weight lost for each rock type analysed, and adaptation to an alterability index is intented. This study attemps to know the textural factor of a rock which may be employed in a general equation of rock alterability.

U. D. C. 620.17 : 624.073.12

MANUEL AMERICO GONÇALVES DA SILVA

ELASTIC RESPONSE OF A CIRCULAR SLAB

Técnica N.° 417 — XLVII — 11-1972, p. 71 - 77

One investigates the elastic response of a circular slab with fixed edges, subject to a transverselly distributed load, using different theories which should he tested. One analyses different ways of approximating the fixed support and one studies the influence of the relative thickness of the slab in the accuracy of the results.

J. F. BORGES DA SILVA U. D. C. 621.3.011.1

ALGORITHM FOR THE TOPOLOGICAL ANALYSIS

Técnica N.° 417 — XLVII — 11-1972, p. 79 - 86

The theory and logical structure of an algorithm for automatic network analysis by digital computer using topological methods are described. The algorithm may be used indifferently with incidence data given for circuits or cut-sets. The analysis of networks exhibiting magnetic coupling and including active or passive non-reciprocal elements is possible.

BIBLIOGRAFIA

ARTIGOS DE REVISTAS

C. D. U. 001.89

A investigação em Portugal — *Manuel Rocha*
1971, N.° 399 — Memórias LNEC

C. D. U. 008

Depoimentos: Os Técnicos na Sociedade — *Maria de Lourdes Pintassilgo*
Electricidade, 3-4/71, N.° 70, pág. 18

C. D. U. 061.6 : 624/628

The Role of Laboratory Activities in Civil Engineering Practice — *Manuel Rocha*
LNEC 1972, N.° 402 — Memórias

C. D. U. 381 : 6

El analisis tecnico y economico de las garantias — *José Luis Cela*
Anales de Mecânica y Electricidad, 1-2/71, vol. 48, n.° 1 pág. 18-32

C. D. U. 512.83 : 66.096

Quelques aspects concernant l'emploi des relations d'approximation et d'interpolation par des polynomes obtenus à l'aide du déterminant Vandermonde — *I. Balasanin, T. Giosan e St. Ivăscan*
Bull. Inst. Pol. Iasi, 17 (21), f. III - 2, 1971, pág. 55

C. D. U. 517.2 : 6

Use of a variational principle for the study of propagation of surfaces of discontinuity in a continuous medium — *Lur'e*
P. M. M., 1-1969, vol. 33, N.° 4, pág. 586

C. D. U. 517.53

Relações de dispersão em sistemas — *Manuel José Lopes da Silva*
Electricidade, n.° 70, Março-Abril 1791, pág. 98

C. D. U. 517.96

Theoretical foundations of the finite element method —*E. da Arantes e Oliveira*
LNEC, 1971, N.° 384 — Memórias

C. D. U. 521.6 : 51

On the set of steady motions of a gyrostat satellite in a general newtonian force field and the stability of these motions — *S. la Stepanov*
P. M. M., 1-1970, vol. 33, N.° 4, pág. 714

C. D. U. 531.39 : 531.62 : 51

On the asymptotic character of the motion of a conservative system acted on by an aperiodic perturbing force — *A. M. Ter - Krikorov*
P. M. M., 1-1970, vol. 33, N.° 4, pág. 706

C. D. U. 532.12 : 51

On the solvability of problems of the theory of elasticity of contact type — *B. E. Pobedria,*
P. M. M., 1 - 1970, vol. 33, N.° 4, pág. 738

C. D. U. 532.135 : 51

Steady flow of a viscoelastic fluid in a channel with permeable walls — *I. M. Rutkevich*
P. M. M., 12-1969, vol. 33, N.° 3, pág. 573

C. D. U. 532.593.8.001.57(469)

Experimental study of the hydraulic behaviour of inclined Groyne systems — *J. Patriarca Barceló*
Memória do LNEC, N.° 394 (1971)

C. D. U. 533.001.0 : 51

Solution of diffusion type problems for expanding or contracting regions whose form varies with time without preserving similarity — *Gringerg e Koss*
P. M. M.,1 - 1970, vol. 33, N.° 4, pág. 731

C. D. U. 534.821.11/534.821.14

Influência do factor ruído no planeamento urbano — *P. Martins da Silva*
LNEC, 1971, N.° 400 — Memórias

C. D. U. 535.853 : (045) = 40

Spectrométrie infrarouge a haute résolution de 7 a 16 — *Jean Botineau*
Nota Técnica 176 (1971), do ORENA (França)

C. D. U. 535.853.4 : 621.9

Interféromètre à laser, un dispositif pour la mesure et le réglage de machines-outils — *Hock, F.; Kindl, H.; Latzin, W.; Sautter, G.*
Rev. Siemens, 29 (1971) N.° 2, pág. 70 - 75

C. D. U. 538.24

Miore - Estrutura da chapa magnética — *Franklin Guerra*
Electricidade, 3-4/70, N.° 70, pág. 81

C. D. U. 539.3 : 536.001.8 : 51

Variational form of the equations of the theory of thermodiffusion process in a deformables solid — *S. Podstrigach e P. R. Shevchuk*
P. M. M. (Applie Mathematics and Mechanics), 1-1970, vol. 33, N.° 4, pág. 753

C. D. U. 541 : 545.84 (045) = 20

Retention Volume Theories of Gas Chromatography — *J. F. Parcker*
J. Chem, Ed, 49 (1972), pag. 472

C. D. U. 541-14 : 541.41 (045) = 20

Corresponding States Theory of Mixtures of Lennard — Jones 6:12 Liquids — *K. Hlavaty*
Czech. Chem. Comm, *37* (1972), pag. 2141

C. D. U. 541.124 (045) = 20

Chemical Processes in the Ocean — *D. R. Kester*
J. Chem. Ed, *49* (1972), pág. 11

C. D. U. 541.134.3 (045) = 20

Contribution à l'étude du Potentiel électrochimique — *V. C. Harff*
Czech. Chem. Comm, *37* (1972), p. 2295

C. D. U. 541.135.5 (045) = 20

A Method for Reactivating the Surface of Working Electrodes During Electrochemical Measurements — *J. Tenygl*
Coll. Czech. Chem. Comm., *37* (1972), N.° 3, 701

SOCIEDADE DE CONSTRUÇÕES

AMADEU GAUDÊNCIO

LIMITADA

SEDE — R. ALEXANDRE BRAGA, 4-A — LISBOA
Tel. 56 00 51 — Telg. CONSTRUÇAO
R. CASAL DO PEDRO, 7 — MASSARELOS — PORTO
Telefone 69 12 45

Mais de 50 anos de experiência

CONSTRUÇÕES
CIVIS E INDUSTRIAIS
BETÃO
ARMADO E PRÉ-ESFORÇADO
CARPINTARIA
ESTUQUES
PINTURAS

BLOCOS DE ALVENARIA
E PAVIMENTO

BETÕES DE ISOLAMENTO
E DE ENCHIMENTO

BETÕES RESISTENTES
E REFRACTÁRIOS

PRÉFABRICADOS

PAINEIS PAREDE

Leca

Leca

ARGILA EXPANDIDA
O INERTE RESISTENTE, LEVE, ISOLANTE

Leca

ARGILEX S. A. R. L.
Av. António Augusto de Aguiar, 150 F. 2.º E.
Telef. 4 78 62 LISBOA 1

SOCIEDADE INDUSTRIAL METALÚRGICA

RESPONSABILIDADE LIMITADA

(REGISTADO)

• •

SERRALHARIAS,
CALDEIRARIA,
FERRARIA,
FUNDIÇÕES

• •

ESCRITÓRIO:
RUA DE S. TIAGO, 13
TELEF. 86 19 72
LISBOA

Já pensou...

... que o seu anúncio
é muito eficaz se for
publicado na revista que
os seus clientes lêem?
Os milhares de exemplares
de cada número da nossa revista
são lidos por engenheiros
e técnicos, por pessoas ligadas
à indústria, à investigação, ao
ensino, pelos seus clientes,
em suma. Consulte-nos

técnica REVISTA DE ENGENHARIA

Avenida Rovisco Pais - Lisboa 1 · Telef. 73 15 49

C. D. U. 542 : 535.33 : 546.7 (045) = 20

Vibration spectra and Debye temperatures of transition metals — *S. K. Sangal e P. K. Sharma*
Acta Physica Ac. Sc. Hung, 1970, vol. 29, N.° 2-3 pág. 107

C. D. U. 542.61 (045) = 20

Efficient Use of Washing Solvents — *E. Boschmann*
J. Chem. Ed., *49* (1972), p. 650

C. D. U. 543.42 (045) = 20

Mass spectrometry in natural products — *H. Budzikiewicz*
Cronache di Chimica, 34, p. 7 (1971)

C. D. U. 546.226.35 (045) = 60

Incidências del écido sulfúrico y productos que aparecen en una instalación de contacto en el medio ambiente laboral — *F. N. Salas*
Ion, *32*, N.° 369, p. 214

C. D. U. 550.834.002.5

Sistema para medição de tempos curtos de propagação de ondas sísmicas — *J. Guimarães Correia*
LNEC 1972, N.° 409 — Memórias

C. D. U. 621.311.1

Comentário a las nuevas tarifas eléctricas: su estructura y repercusión en el aspecto industrial — *Henrique Roquero Laburu*
DYNA 2-1971, vol. 66, N.° 2, pág. 59 - 66

C. D. U. 621.313.06

Design and use of contactors for motor control — *J. R. Stacey*
Elect. and Power, *18*, 1972, p. 259 - 262

C. D. U. 621.313.13 : 621.771.016.3

Les equipements eléctriques pour laminoirs à froid — *Jean Pierre Iacr, Eduard Stebel*
Brown Boveri, 2/3 (1971) 65

C. D. U. 621.313.13 : 681.382 : 621.9

Entraînements principaux de machines-outils à commande par thyristors — *Reihs, R.*
Rev. Siemens, 29 (1971) N.° 2, pages 76 - 79

C. D. U. 621.313.333

Polyphase induction motors and noise — *P. K. Shenoy*
Westinghouse Engineering, 3-71, vol. 31, N.° 2, 46 - 50

C. D. U. 621.315.1

L'Optimisation dans la construction des lignes — *M. Robert e outros*
Energio, 2.° Trim. 71, N.° 195, pág. 77 - 85

C. D. U. 621.315.616/2

Isolantes e Isoladores — *Manuel Tavares de Pinto*
Electricidade, 3-4/71, N.° 70, pág. 121

C. D. U. 621.315.616.9

Modernos materiais orgânicos usados no isolamento eléctrico — *Eng.° Herminio Duarte - Ramos*
Electricidade (n.° 70) Março - Abril 1971, pág. 90

C. D. U. 621.396.663

New trend in marine direction finding — *D. Poppe/C. F. Hoemboe*
Electrical Communication (I. T. T.), 1972, vol. 47, N.° 3 pág. 183

C. D. U. 621.396.7 : 629.19 : 530.3

Satellites de télécommunications — *Hertz, R.; John, R.*
Rev. Siemens, 29 (1971) N.° 2, pags. 51 à 58

C. D. U. 624.042.4

Design criteria for wind loads on statistical bases — *J. Ferry Borges/M. Castanheta/A. R. Janeiro Borges*
LNEC 1972, N.° 411 — Memórias

C. D. U. 624.042.4

On wind induced instability of television towers — *A. R. Janeiro Borges*
LNEC 1972, N.° 410 — Memórias

C. D. U. 624.058.8

Observação do comportamento de estrutura do edifício dos Tribunais Cíveis do Palácio de Justiça de Lisboa — *Artur Ravara — J. Jervis Pereira*
LNEC 1971, N.° 401 — Memórias

C. D. U. 624.131.25 : 624.138
627.825.042.14

Influence on the behaviour of an arch dam of the hydrostatic pressure on the grout curtain and of the stresses in the ground upstream — *M. Rocha et al*
Memória 383 do LNEC, 1971

C. D. U. 624.131.439.1/624.131.25

Mechanisms of internal friction in soils and rocks — *Úlpio Nascimento — Homero Teixeira*
LNEC, 1971, N.° 398 — Memórias

C. D. U. 624.194 (261.22) : 656.2

Les relations ferroviaires entre la Grande-Bretagne et le continent dans la perspective notamment du tunnel sous la Manche — *R. Marsh*
Rail Int. *3* (2) 1972, 138 - 143

C. D. U. 625.42 (47)

Construction et Développement des chemins de fer Métropolitains en U. R. S. S. — *N. P. Kovriga*
Rail Int. *3* (2) 1972, 116 134

C. D. U. 627.8(282.246.22) (469)

Aproveitamento Hidráulico do rio Guadiana
Electricidade, *15* (73) 1971, p. 261 - 299

C. D. U. 627.82.001.57 : 624.042.5

Determinação de tensões térmicas em barragens de betão por meio de ensaios em modelo — *Manuel Rocha*
LNEC 1972, N.° 403 — Memória

C. D. U. 629.13 : 51

Résolution numérique de certaines couches limites incompressibles instationnaires — *Jean Piquet*
La recherche Aérospatiale, 1-1970, N.° 1970-2, pág. 69

C. D. U. 634.93

A engenharia florestal e a defesa do meio ambiente — o caso português — *Prof. C. M. L. Baeta Neves*
Electricidade, 3-4/71, N.° 70, pág. 85

C. D. U. 655.1

Impresion mixta tipo - Hueco para periodicos diarios — *Godofredo de Marco la LLana*
Anales de Mecânica y Electricidad, 1-2/71, vol. 68, N.° 1 pág. 34 - 44

C. D. U. 656.2.073.42 (68)

Établissement d'une nouvelle artère ferroviaire sud-africaine en vue des exportations de charbon — *G. Everwyn*
Rail Int., *3* (2) 1972, 113 - 115

C. D. U. 656.25.027.1

Signalisation pour les trains à grande vitesse — *J. F. Tyler*
Rail Int., *3* (2), 1972, 93 - 101

C. D. U. 658.562.012.7 : 077.52 : 681.3

Unité centrale, équipée d'un calculateur Siemens 101, pour contrôleurs automatiques du système de contrôle intégré 70 — *Fischer, M.*
Rev. Siemens, 29 (1971) N.° 4, pags. 173 - 175

C. D. U. 658.562.012.7 : 077.52 : 681.3

Unités centrales, équipées d'un calculateur du système Siemens 300, pour contrôleurs automatiques du système de contrôle intégré 70 — *Plobb, R.*
Rev. Siemens 29 (1971) N.° 4, pags. 169 - 172

C. D. U. 658.57 : 331.875 : 656.2

Méthode pour la détermination des valeurs optimales à retenir pour le poids et la vitesse des trains de voyageurs — *F. P. Kotchnev*
Rail Int. *3* (2) 1972, 102 - 113

C. D. U. 663.6

Nuevo Método en la depuración de aguas residuales — *Justo Leácer*
Informes de la Construcción, 24 (238), págs. 69 - 72, Março 1972

C. D. U. 666.912 : 621.316.7-523.8 : 681.3

Commande par calculateur industriel d'un four à chaux droit, chauffé au coke — *Fischbach, H.-P.; Kampke, H.*
Rev. Siemens 29 (1971) N.° 2, pags. 79 - 83

C. D. U. 669 : 539.42

Casos de fractura em camisas de motor Diesel — *A. Seabra*
Memória 388 do LNEC, 1971

C. D. U. 669.18 - 982.046.517

Estudos sobre cinetica de la desgasificación en vacio del Hierro y del acero fundidos — *J. Calvo Gomez*
Rev. Met. CENIM, 7 (3) 1971, 218 - 229

C. D. U. 669.2.886 : 669.5

Contribution a L'étude de l'influence de la composition du bain de zinc sur la résistance a la corrosion obtenus par galvanisation — *Claude Cabrillac*
Electricité de France, 2-1970, N.° 2, pág. 43

C. D. U. 675.042

Études concernant l' amélioration de la qualité de l'extrait de bois de chêne — *Gh. Chiriță A. Ciobanu, M. Maucin*
Bul. Inst. Pol. Iasi, *17* (21), f. III - 2 (1971) pág. 115

C. D. U. 678.84 (045) = 60

Siliconas — *G. Muntaner*
ION, *31* (1971), pag. 716

C. D. U. 681.32 : 6

Los ordenadores de procesos - algunos casos concretos de su aplicacion — *Rafael Magallon Martinez*
Anales de mecanica y electricidad, 1-2/71, vol. 68, N.° 1, págs. 47 - 54

C. D. U. 681.4.001.1

Aplicación de los metodos de programación dinámica, cuádrica y entera al problema de selección de proyectos — *Valentin P. de Heredia*
DYNA, *46* (10) 1971, 453 - 459

C. D. U. 691.175.742.2-462 : 620.193
691.175.742.2-462 : 696.1

Recomendações na utilização de tubos de polietileno na construção — *Fernando de Moura Leal*
Memórias da Ordem dos Engenheiros, 1971, col. (EC-2)

C. D. U. 696.6 (469.4)

As instalações eléctricas em Portugal — *José Ribeiro Pereira*
Engenho,*26* (4) 1971, 219 - 224

C. D. U. 699.8 : (045) = 60

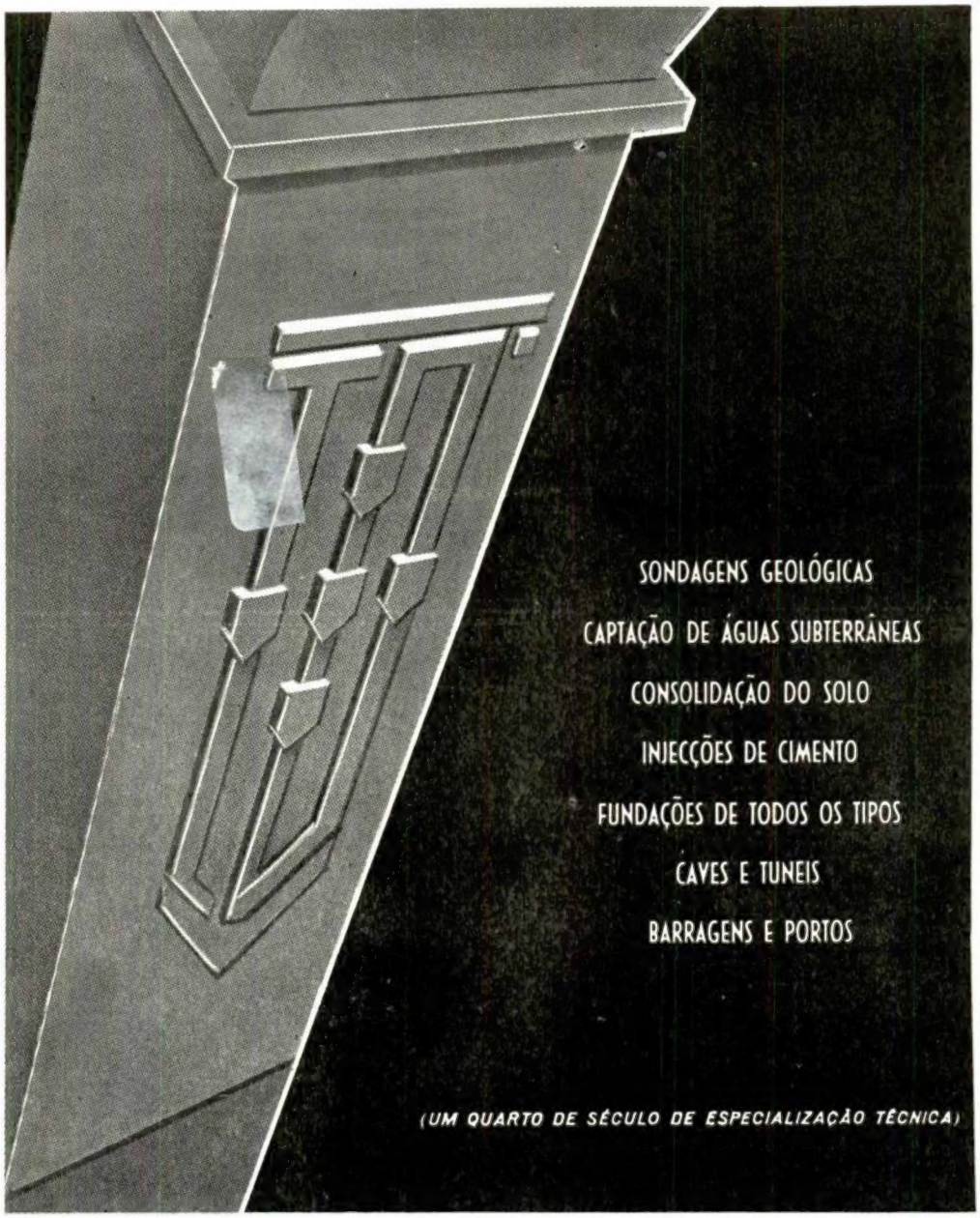
Protección del hormigón frente a los agentes agresivos — *O. F.-P. Secades*
ION, *32, p. 160 (1972)*

Empresa de Sondagens e Fundações

TEIXEIRA DUARTE, L.DA

AV. DA REPÚBLICA, 42, 8.º
TELEFS. 77 70 86/7 e 77 12 65

LISBOA



SIEMENS

6170

Disjuntor Siemens de corrente de defeito

Protege pessoas e animais

- contra tensões de contacto excessivamente elevadas, em aparelhagem deficientemente isolada
- em casos de troca do condutor principal pelo condutor de protecção, ou ainda, troca entre o condutor de protecção e o neutro
- duma maneira geral, portanto, sempre que uma corrente perigosa passa, através do corpo de pessoas ou de animais, à terra

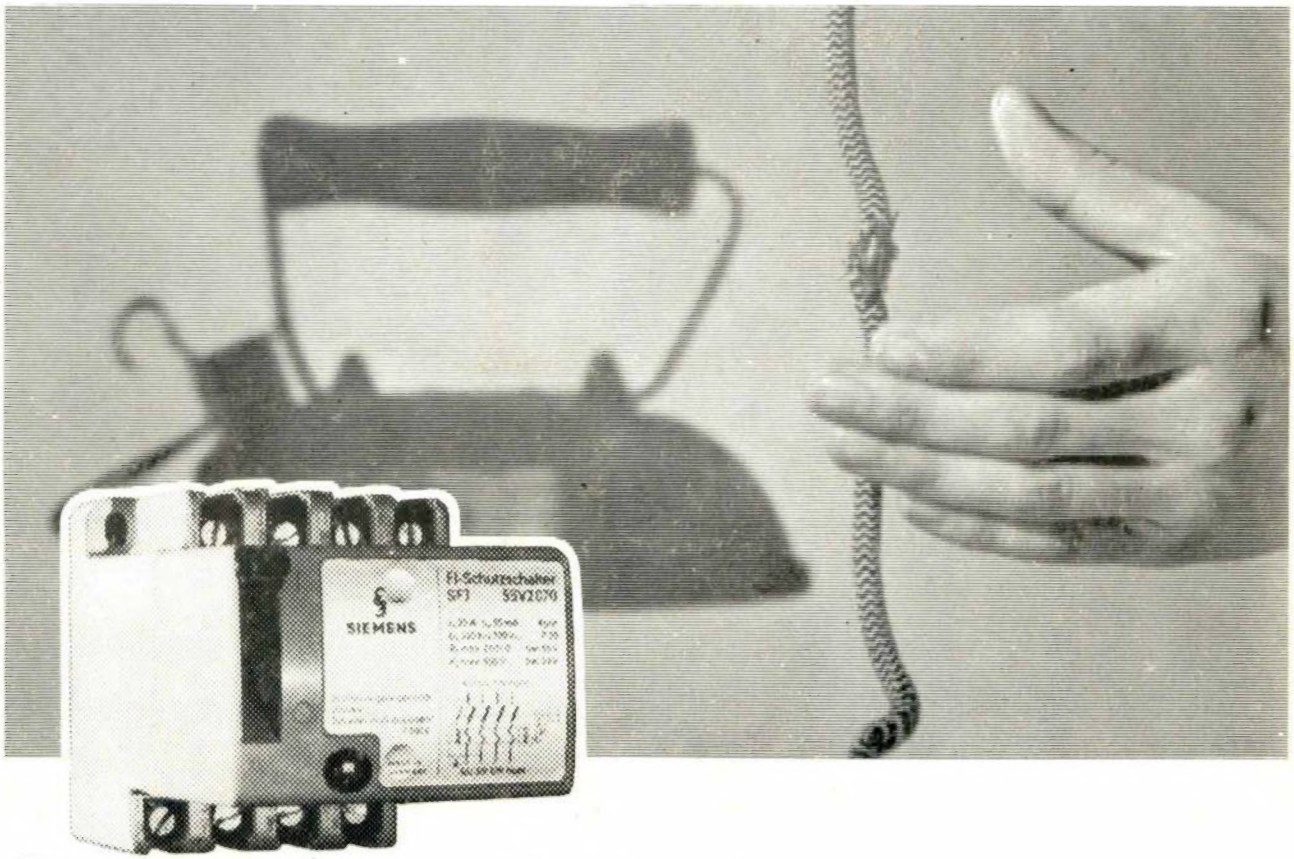
Garante

- grande protecção humana
- em caso de terra fraca, uma supersensibilidade **(dispara para correntes de defeito entre 15 e 30 mA segundo prescrições VDE 0100 e dentro de 30 ms)**
- elevado poder de corte
- longa duração, cerca de 20.000 manobras à corrente nominal

Aplica-se

como interruptor geral em habitações, hospitais, oficinas, fábricas, instalações provisórias, obras e em todos os casos em que haja elevado grau de humidade ou deficientes condições de isolamento.

Exponha os seus problemas especiais à secção técnica da
Siemens-Companhia de Electricidade, SARL
Av. Almirante Reis, 65-tel. 536921-Lisboa 1
R. das Carmelitas, 26-2.º - Tel. 28943 - Porto



O melhor sistema de protecção humana